ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSS-LICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.,
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. C. JONES IN BALTIMORE,
M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE,
R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

[EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG]

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCI. BAND. 3. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1916

[illegible]

[illegible]

Seite

Bücherschau.

Das System Phosphor im Lichte der Theorie der Allotropie.

Von

A. Smits und S. C. Bokhorst.

(Mit 17 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 15.)

1. Einleitung.

Wir wollen diese Abhandlung anfangen, mit darauf hinzuweisen, dass die Theorie der Allotropie sich auf die Hypothese stützt, dass für den Fall von Allotropie bei einem Element oder Verbindung jede Phase komplex ist, oder mit anderen Worten, mindestens zwei verschiedene Molekülarten enthält, zwischen welchen bei unärem Verhalten innerliches Gleichgewicht besteht[1]).

Der Inhalt dieser Theorie lässt sich unter den vier folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Jeder allotrope Stoff gehört zu einem Pseudosystem und die verschiedenen Molekülarten dieses Stoffes sind die Pseudokomponenten, welche in dem festen Zustand mehr oder weniger mischbar sind.

2. Jede willkürliche dreidimensionale Raumfigur eines unären Systems, bei welcher die Zusammensetzung ein Parameter ist, besteht aus einer Anzahl innerlicher Gleichgewichtsoberflächen, welche in der korrespondierenden Raumfigur des zugehörenden Pseudosystems gelegen ist.

Dort wo diese Oberflächen von innerlichem Gleichgewicht, die Oberflächen für die stabilen und metastabilen heterogenen Gleichgewichte des Pseudosystems schneiden, tritt Koexistenz zwischen verschiedenen Phasen des unären Systems auf, welche eine verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Im unären System wird also die Umsetzung der einen koexistierenden Phase in die anderen immer mit einer chemischen Reaktion verknüpft sein.

---

[1]) Der Begriff „verschiedene Molekülarten" ist breit aufzufassen, so dass auch „verschiedene Ionenarten" und selbst unter bestimmten Umständen „Moleküle und Ionen" darunter zu verstehen sind.

3. Die Erscheinungen von Monotropie und Enantiotropie treten hierbei in ein neues Licht; es sind sehr verwandte Erscheinungen und dabei stellt sich heraus, dass die Verschiedenheit in Kristallform zwischen den verschiedenen Modifikationen eines Stoffes in ursachlichem Zusammenhang mit dem Unterschied in der Lage des innerlichen Gleichgewichtes steht.

4. Die Änderungen in Eigenschaften, welche unter bestimmten Umständen auftreten können, wenn man ein unäres System mit relativ grosser Geschwindigkeit einem willkürlichen Prozess (Temperaturänderung, Druckänderung, Verdampfung, Lösung usw.) unterwirft, müssen einer Störung des innerlichen Gleichgewichtes des betrachteten Systems zugeschrieben werden.

Bei Anwendung dieser Theorie auf das System Phosphor empfanden A. Smits und H. L. de Leeuw[1]) schon früher Schwierigkeiten, welche verursacht wurden durch unsere ungenügende Kenntnis dieses Systems. Chapman[2]) fand zwar, dass roter Phosphor zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, welche dem geschmolzenen weissen Phosphor sehr ähnlich sieht, aber man war vollkommen im ungewissen, ob es eine oder zwei Arten von flüssigem Phosphor gab. Auch was den festen Phosphor anbelangt war unsere Kenntnis gering.

Der Zustand war denn auch dieser, dass, obwohl Forscher als Hittorf[3]), Lemoine[4]), Troost en Hautefeuille[5]), Schenk[6]), Stock[7]), Jolibois[8]) und andere sich dem Studium des Phosphors widmeten und viele wichtige Tatsachen entdeckten, das eigentliche Problem, d. h. die Deutung der verschiedenen beobachteten Phasen und ihr Zusammenhang noch vollkommen ungelöst dalag.

Jolibois meinte beim Studium des roten und violetten Phosphors bewiesen zu haben, dass diese zwei Formen von festem Phosphor einen Umwandlungspunkt besitzen bei ca. 460°, und dass der rote Phosphor oberhalb, und der violette unterhalb dieser Temperatur die stabile Phase ist, aber seine Untersuchungen waren nicht überzeugend, so dass dieser Punkt eine nähere Bestätigung bedarf.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 367 (1911).

[2]) Journ. Chem. Soc. **75**, 734 (1899).

[3]) Pogg. Ann. **81**, 276 (1845).

[4]) Ann. Chim. Phys. [4] **24**, 129 (1871) und [4] **27**, 289 (1872).

[5]) Ann. Chim. Phys. [5] **2**, 153 (1874).

[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 117 (1905).

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 250 u. 1593 (1908); **42**, 4510 (1910); **45**, 1514 u. 3527 (1912); **46**, 3497 (1913).

[8]) Compt. rend. **149**, 287 (1909); **151**, 382 (1910).

Es wurde daher beschlossen, das System Phosphor einem tieferen Studium zu unterziehen, in der Richtung, dass die hier erwähnten Fragen zur Lösung gebracht und dabei die Theorie der Allotropie geprüft werden konnte.

In erster Linie haben wir uns mit dem flüssigen weissen und mit dem flüssigen violetten Phosphor beschäftigt. Wie bekannt, wies Bakhuis Roozeboom[1]) schon auf die Möglichkeit hin, dass flüssiger weisser Phosphor wie unterkühlter flüssiger violetter Phosphor betrachtet werden muss.

In diesem Falle würde die *PT*-Figur folgende Gestalt haben:

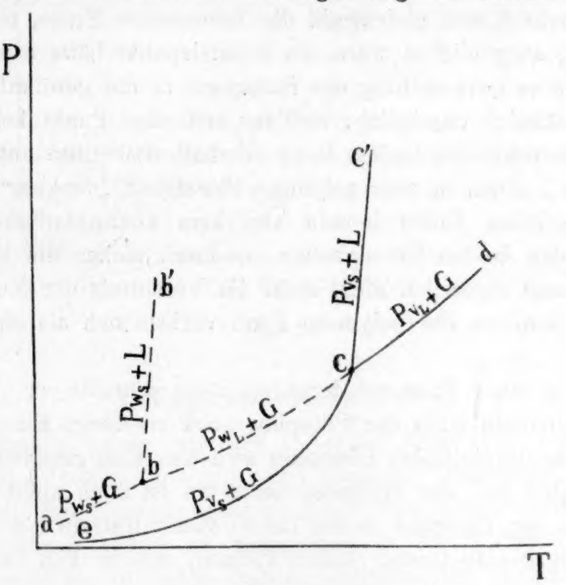


Fig. 1.

Pw_S = fester weisser Phosphor.
Pw_L = flüssiger weisser Phosphor.
Pv_S = fester violetter Phosphor.
Pv_L = flüssiger violetter Phosphor.

Dass diese schematische Figur die richtige Lage angab, war aber sehr zweifelhaft. Aus den Bestimmungen Astons und Ramsays[2]) bezüglich der Oberflächenspannung des weissen Phosphors liess sich nämlich, wie Schenck[3]) bemerkt, berechnen, dass die flüssige Phase bei ± 422° ihre kritische Temperatur erreicht, also unterhalb der Tem-

[1]) Lehrbuch-Heterog. Gleichgewichte, S. 176.
[2]) Journ. Chem. Soc. 65, 173 (1894).
[3]) Abeggs Handbuch der anorg. Chemie III, 3, 374.

peratur des Tripelpunktes des violetten Phosphors, welche nach Chapman[1]) und Jolibois[2]) bei ca. 600° liegen sollte.

In diesem Falle würde das System Phosphor sich vollkommen dem System Cyan anschliessen.

Bei der Besprechung dieses letzten Systems wird diese zweite Möglichkeit auch von Bakhuis Roozeboom berührt. Er sagt[3]) folgendes: „Das Cyan unterscheidet sich weiter vom Phosphor darin, dass kein Schmelzpunkt der polymeren Form (Paracyan) bekannt ist. Praktisch ist es unmöglich, einen solchen zu erreichen, weil das Paracyan sich oberhalb 600° stark zersetzt."

„Es erhebt sich gleichwohl die interessante Frage, ob, falls diese Zersetzung ausgeblieben wäre, ein Schmelzpunkt hätte erreicht werden können". Eine Umwandlung des Paracyans in die gewöhnliche Flüssigkeit ist natürlich unmöglich, weil ihr kritischer Punkt bei 124° liegt. Wohl aber wäre eine Umwandlung oberhalb 640°, also unter grösserem Druck als 1 Atm., in eine polymere Flüssigkeit „denkbar".

„In solchen Fällen besteht also kein kontinuierlicher Übergang zwischen den beiden Flüssigkeiten. Dadurch stehen die verschiedenen festen Phasen eigentlich nicht mehr im Verhältnis der Monotropie zueinander, sondern die polymere Form verhält sich als ein besonderer Körper."

Und in einer Note auf derselben Seite schreibt er: „Es ist sogar fraglich, ob nicht auch der Phosphor noch zu dieser Kategorie gehört, denn ein kontinuierlicher Übergang zwischen dem gewöhnlichen flüssigen Phosphor und der Schmelze des roten ist noch nicht konstatiert."

Wenn der Phosphor in der Tat zu dieser Kategorie gehörte, würde die PT-Figur eine Gestalt haben können, wie in Fig. 1a S_4 schematisch angegeben worden ist.

Die Dampfspannungslinie des flüssigen, weissen Phosphors $Pw_2 + G$ würde in einem kritischen Punkt k_1 enden, und die Dampfspannungslinie des flüssigen violetten Phosphors, welche bei k_3 ihren stabilen kritischen Punkt erreicht, würde dann bei einer Temperatur unterhalb des Tripelpunktes ebenfalls in einem kritischen Punkt k_2 enden können.

Aus dem Vorangehenden sehen wir also, dass das Phosphorproblem der Hauptsache nach noch vollkommen ungelöst dalag, als wir unsere Untersuchungen anfingen. Die Ursache dieses Umstandes war erstens in den scheinbar unüberwindlichen experimentellen Schwierig-

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

[3]) Lehrbuch, Heterogene Gleichgewichte, S. 176 u. 177.

keiten zu suchen, welche das Phosphorsystem dem Forscher bot, und zweitens in dem Mangel einer neuen Anschauungsweise, welche es ermöglichte, die verschiedenen, oft rätselhaften Erscheinungen von einem Gesichtspunkte aus zu übersehen und zu erklären.

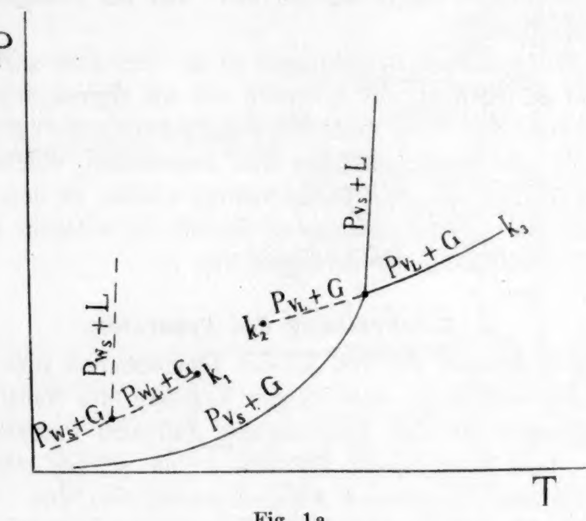


Fig. 1a.

2. Experimenteller Teil I.

Wie gesagt, haben wir uns in erster Linie mit dem flüssigen weissen und mit dem flüssigen roten Phosphor beschäftigt. Wir beabsichtigten, die Dampfspannungslinien dieser Flüssigkeiten über möglichst weite Temperaturtrajekte zu bestimmen, in der Hoffnung, auf diese Weise festzustellen, ob beide Dampfspannungslinien zu einer und derselben Kurve gehören oder nicht.

Die Dampfspannungslinie des flüssigen weissen Phosphors war schon von Jolibois bis 312° bestimmt worden, wobei eine Metallegierung als Indikatorflüssigkeit gebraucht wurde.

Wir bezweckten daher, erstens diese Bestimmungen auf andere Weise ohne Kontakt mit Stoffen, welche mit Phosphor reagieren, zu wiederholen, und zweitens diese auf möglichst hohe Temperaturen auszudehnen. Dabei liessen sich grosse experimentelle Schwierigkeiten voraussehen, weil der flüssige weisse Phosphor sich oberhalb 300° bei steigender Temperatur mit immer grösserer Geschwindigkeit in festen roten Phosphor transformiert, welche Umwandlung schliesslich explosionsartig verläuft. Die grössten Schwierigkeiten waren aber zu er-

warten bei der Bestimmung der Dampfspannungslinie des flüssigen roten Phosphors.

Vor einiger Zeit hätte man diese Bestimmungen selbst rein unmöglich genannt, in Ermangelung eines brauchbaren Manometers bei Temperaturen in der Umgebung von 600° und bei Tensionen von 40 bis 60 Atmosphären.

Dem Erfolg unserer Bemühungen ist es denn auch zuzuschreiben, dass es uns gelungen ist, auf die schon von den Herren Scheffer und Treub[1]) angegebene Weise nach dem Prinzip Jacksons[2]) einen Druckindikator von schwer schmelzbarem Glas herzustellen, welcher den gestellten Forderungen in allen Teilen Genüge leistete. In dem folgenden Kapitel wird der Apparat beschrieben werden, in welchem der soeben erwähnte Druckindikator der wichtigste Teil ist.

3. Beschreibung des Apparates.

In Fig. 2 gibt *ab* die von schwer schmelzbarem Glas gefertigte Glasfeder an, welche zu einer langen Kapillare (der Nadel der Glasfeder) ausgezogen ist, und deren unterer Teil zum Phosphorreservoir dient. Um diese Glasfeder ist ein Rohr *c* von schwer schmelzbarem Glas von der hier angegebenen Form angeschmolzen. Der obere Teil *e* dieses Rohres ist elektrolytisch verkupfert, damit er an eine kupferne Montur gelötet werden kann. Diese Montur bestand aus einem kupfernen Verbindungsstück, in welchem eine rotkupferne Scheibe zur Dichtung diente. Die hier genannte Montur war mittels eines kupfernen Rohres mit den Hähnen K_1 und K_2 verbunden, wovon der letzte zu einem offenen Manometer M_1 führte, und weiter mit dem mit Glycerin gefüllten Presszylinder *g*, welcher auf einer Druckpumpe von Schaeffer und Budenberg *A* mit geschlossenem Luftmanometer M_2 und Metallmanometer M_3 angeschlossen war. Mittels des Hahnes K_1 konnte die Verbindung zwischen dem Raum ausserhalb der Glasfeder mit dem Kohlensäurezylinder *N* hergestellt werden, während mittels des Hahnes K_2 derselbe Raum mit dem offenen Manometer M_1 in Verbindung gebracht werden konnte. An diesem offenen Manometer war ein *T*-Stück mit den Hähnen K_3 und K_4 angeschmolzen, von welchen K_4 mit der Gaedepumpe verbunden war. Mittels dieses Hahnes wurde vor jedem Versuche der Raum ausserhalb der Glasfeder luftleer gepumpt, um Gelegenheit zu haben, den Nullstand der Nadel des Druckindikators auf dem Rohr *d* anzugeben.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 308 (1912).

[2]) Journ. Chem. Soc. **99**, 1066 (1911).

Dieses macht man auf folgende Weise:

Zwei Papierstreifen mit darauf angebrachten Vertikalstrichen wur-

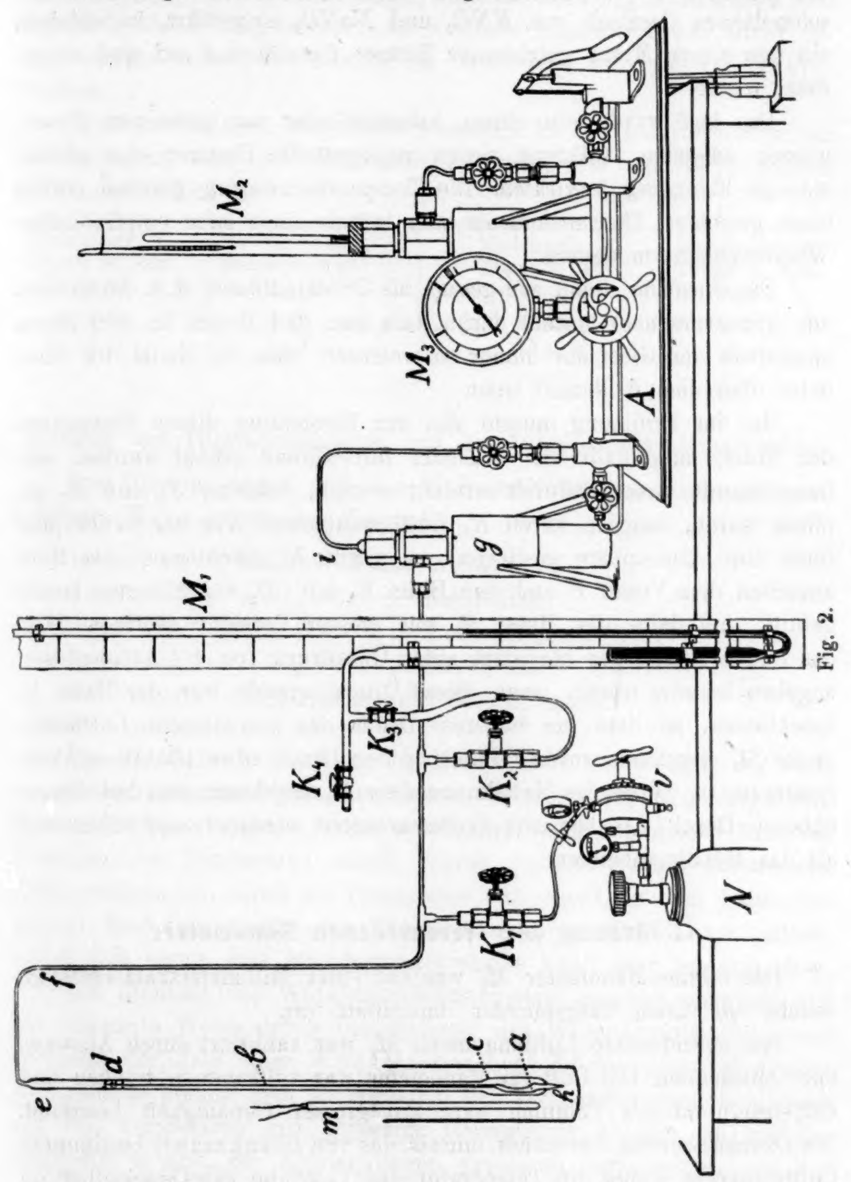


Fig. 2.

den an der Vorder- und Rückseite des Rohres übereinander auf das Rohr *d* geklebt, und zwar derart, dass beide Striche sich mit der Nadel in derselben Fläche befinden.

Sollte eine Dampfspannungsbestimmung gemacht werden, so wurde das Gefäss c mit der Glasfeder in ein kupfernes Bad mit einem geschmolzenen Gemisch von KNO_3 und $NaNO_2$ eingeführt, in welchem ein von einem Motor getriebener Rührer fortwährend auf und ab geführt wurde.

Das Bad wurde von einem Asbestzylinder von grösserem Durchmesser umgeben, während einige untergestellte Brenner eine gleichmässige Erhitzung bewirkten. Die Temperaturmessung geschah mittels eines geeichten Thermoelements oder mittels eines sehr empfindlichen Widerstandsthermometers.

Die Glasfeder dient, wie gesagt, als Druckindikator, d. h. das Prinzip der Arbeitsmethode besteht darin, dass man den Druck in dem Raum ausserhalb der Glasfeder immer so wechselt, dass die Nadel der Glasfeder über dem Nullstand steht.

Bei der Erhitzung musste also zur Erreichung dieses Einspielens der Druck ausserhalb der Glasfeder fortwährend erhöht werden. Anfangs konnte dieses dadurch erreicht werden, während K_2 und K_3 geöffnet waren, langsam durch K_4 Luft zuzulassen. War der Druck aber über eine Atmosphäre gestiegen, so wurde K_4 geschlossen, das Rohr zwischen dem Ventil V und dem Hahn K_1 mit CO_2 von höherem Druck gefüllt, und dann der Hahn K_1 mit grosser Vorsicht geöffnet. Weil das offene Manometer höchstens einen Überdruck von $\pm$ 4 Atmosphären angeben konnte, wurde, wenn dieser Druck erreicht war, der Hahn K_2 geschlossen, so dass bei höherem Druck das geschlossene Luftmanometer M_2 abgelesen wurde. War aber der Druck über 10 Atmosphären gestiegen, so wurde das Metallmanometer M_3 abgelesen, weil bei diesem höheren Druck das benutzte Luftmanometer weniger empfindlich war als das Metallmanometer.

4. Eichung der verschiedenen Manometer.

Das offene Manometer M_1 war auf einer Millimeterskala befestigt, welche mit einem Kathetometer kontrolliert war.

Das geschlossene Luftmanometer M_2 war kalibriert durch Auswege mit Quecksilber. Die Luft im Manometer war vollkommen trocken und CO_2-frei, und das Volumen ward mit grosser Genauigkeit bestimmt. Die Drucke wurden berechnet mittels des von Brinkman[1]) bestimmten Luftisotherms, wobei die Temperatur der Luft und das Quecksilber im Manometerrohr korrigiert wurde.

[1]) Dissertation Amsterdam, 1904.

Das Manometer M_3 war, wie schon erwähnt, ein Metallmanometer von Schaeffer und Budenberg, welches noch $^1/_{20}$ Atmosphäre mit Sicherheit abzulesen gestattete. Auch dieses Manometer war zuvor geeicht worden mittels der rotierenden Druckwage des van der Waals-Fondsen.

Die verschiedenen Manometer stimmten in den gemeinschaftlichen Messbereichen sehr gut miteinander überein, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Manometer M_1 Druck in Atm.	Manometer M_2 Druck in Atm.	Manometer M_2 Druck in Atm.	Manometer M_3 Druck in Atm.
4·30	4·31	8·38	8·3
4·43	4·42	10·48	10·5
4·61	4·62	12·60	12·6
		15·32	15·3

Eichung des Thermoelementes und des Widerstandsthermometers.

Das Thermoelement und das Widerstandsthermometer wurde auf bekannte Weise mittels der Fixpunkte:

Siedepunkt des Wassers,
„ „ Naphtalins,
„ „ Benzophenons,
„ „ Schwefels,
Erstarrungspunkt des Antimons.

geeicht.

Die Resultate der Eichung des Thermoelements, welche wir nach der Kompensationsmethode ausführten, wurden graphisch dargestellt. Mittels der so erhaltenen Linie, welche die elektromotorische Kraft als Funktion der Temperatur angab, wurde dann bei einer gefundenen elektromotorischen Kraft die Temperatur aufgesucht. In dem Laufe des ganzen Studiums wurde das Thermoelement wiederholt kontrolliert, wobei sich ergab, dass die elektromotorische Kraft sehr langsam stieg.

Die Eichung des Widerstandsthermometers geschah ebenfalls auf die bekannte Weise durch Beischaltung des Widerstandsthermometers in einem der Äste einer Wheatstoneschen Brücke. Die gefundenen Widerstände konnte man als Funktion der Temperatur darstellen, doch um die Temperatur mit grösserer Genauigkeit ablesen zu können, empfiehlt es sich, die Abweichungen graphisch darzustellen, von der Geraden, welche man durch den ersten und letzten Punkt legen kann. Die Gleichung dieser Geraden kann man durch die Formel angeben:

$$T = nW + b. \tag{1}$$

Für die zwei genannten Punkte bekommt man dann:

$$T_1 = nW_1 + b \tag{2}$$

und

$$T_2 = nW_2 + b, \tag{3}$$

so dass

$$T_2 - T_1 = n(W_2 - W_1), \tag{4}$$

oder

$$n = \frac{W_2 - W_1}{T_2 - T_1}. \tag{5}$$

Hat man so den Wert für n gefunden, dann berechnet man für die verschiedenen Fixpunkte die Werte von b, und jetzt stellt man b als Funktion von W dar.

Von dem gefundenen Widerstand W lesen wir dann sofort den Wert von b ab, und aus (1) berechnet man dann sofort die absolute Temperatur.

5. Bestimmung der Dampfspannungslinie des flüssigen violetten Phosphors.

Zur Bestimmung der Dampfspannungslinie des flüssigen violetten Phosphors wurde der untere Teil der Glasfeder a mit violettem Phosphor beschickt. Darauf wurde die Glasfeder mit der Gaedepumpe luftleer gepumpt und in einem Asbestmantel eine Stunde lang auf $\pm 150^0$ erhitzt, um alle Luft auszutreiben. Nachdem wurde dann die Glasfeder bei h abgeschmolzen und die kupferne Montur bei u angelötet. Der Druckindikator wurde dann mittels eines starken Stativs mit Klemmen vertikal aufgestellt und der Raum ausserhalb der Glasfeder ebenfalls luftleer gepumpt, um den Nullpunkt auf dem Rohr bei d angeben zu können. Jetzt wurde das Thermoelement oder das Widerstandsthermometer neben dem Druckindikator an demselben Stativ befestigt, und das Bad mit der geschmolzenen Nitratmischung ungefähr zehnmal schnell auf und ab bewegt, so dass der Indikator jedes Mal ein oder zwei Sekunden lang in das Bad getaucht war und erst dann wurde das Bad auf der gewünschten Höhe befestigt, der Rührer in Bewegung gesetzt und das Thermoelement oder das Widerstandsthermometer mit den Messvorrichtungen verbunden.

Das Nitratbad wurde jetzt langsam bis über den Schmelzpunkt des violetten Phosphors erhitzt, wobei durch Erhöhung des Druckes im Raum ausserhalb der Glasfeder die Nadel in der Umgebung des Nullstandes gehalten wurde. War der violette Phosphor geschmolzen, dann wurde die Temperatur eine Viertelstunde konstant gehalten, die Nadel möglichst exakt in den Nullstand gebracht und der Druck am Metallmanometer abgelesen.

Zur Kontrolle der Genauigkeit liessen wir jetzt die Temperatur

vorübergehend etwas steigen oder sinken, wonach wieder dieselbe Temperatur eingestellt und die beschriebene Manipulation wiederholt wurde. Das Resultat war, dass der Beobachtungsfehler bei diesen hohen Temperaturen und Drucken 0·1 Atmosphäre nicht übersteigt.

Auf diese Weise arbeitend, konnten wir die Dampfspannungen des geschmolzenen violetten Phosphors bis 634° und einen Druck von 58·6 Atmosphären bestimmen, welches in der Tat ein sehr überraschendes Resultat genannt werden kann, denn dass ein Rohr von schwer schmelzbarem Glas von 2 cm Durchmesser und 2 mm Wandstärke bei einer Temperatur von 634° einen Druck von 58 Atmosphären ertragen kann, das hatten wir nicht erwarten können, und wir bereiteten uns denn auch auf eine gewaltige Explosion vor, welche aber glücklicherweise nur einmal eintrat.

Dessenungeachtet haben diese Untersuchungen eine grosse Anzahl dieser Druckindikatoren gekostet, weil bei sehr vielen Versuchen die Glasfeder brach, ehe der Phosphor geschmolzen war. Das die Glasfedern umgebende Rohr blieb, einmal ausgenommen, intakt, so dass keine Explosion folgte, aber wir mussten wieder von vorn anfangen, was sehr viel Zeit in Anspruch nahm und unsere Ausdauer tüchtig auf die Probe stellte. Das Problem war aber so interessant, dass seine Lösung grosse Opfer an Zeit und Mühe rechtfertigte. Natürlich war es notwendig, zu untersuchen, ob die Glasfeder sich bei dieser Temperatur und diesem Druck nicht deformierte, und auch in dieser Hinsicht war das Resultat günstiger als wir erwarteten, denn nach Beendigung der Druckmessung erwies sich der Nullstand des Druckindikators nicht merkbar geändert.

Ein anderer sehr günstiger Umstand war der, dass die Dampfspannungsbestimmungen des flüssigen roten Phosphors sich nach niedrigeren Temperaturen sehr weit verfolgen liessen. So konnten wir diese Bestimmungen bis $\pm 85^0$ unterhalb des Tripelpunktes fortsetzen, welches zur Beantwortung der hier gestellten Frage sehr vorteilhaft war.

Der unterkühlte flüssige Phosphor wandelte sich zwar in festen violetten Phosphor um, aber dessenungeachtet gelang es, die Versuche so vorzunehmen, dass der Dampfraum während des Versuches an dem Dampf der flüssigen Phase gesättigt blieb.

Die Methode, welche hier angewandt wurde, war folgende:

Vor jeder Bestimmung wurde oberhalb des Tripelpunktes erwärmt, und darauf liessen wir das Bad möglichst schnell bis zu einer bestimmten Temperatur abkühlen, welche Temperatur dann so lange konstant gehalten wurde, bis die Dampfspannung sich nicht mehr veränderte.

Auf diese Weise konnte selbst bei dem niedrigsten bestimmten Punkt $\pm$ 504° während 5 Minuten eine konstante Dampfspannung beobachtet werden.

Bei Fortsetzung des Experiments trat ziemlich plötzlich ein Sinken des Druckes ein, welches darauf hinwies, dass in diesem Moment die flüssige Phase ganz verschwunden war und sich in festen violetten Phosphor umgewandelt hatte.

Dass diese so gefundenen Tensionen unterhalb der Tripelpunktstemperatur in der Tat den Dampfspannungen des flüssigen violetten Phosphors entsprechen, bewies sich dadurch, dass, wenn z. B. nach der Dampfspannungsbestimmung bei 550° nicht oberhalb der Tripelpunktstemperatur, sondern sofort auf 562° erwärmt wurde, bei dieser letzten Temperatur eine Tension beobachtet wurde, welche sich vollkommen der gefundenen Dampfspannungslinie anschloss. Nach dieser Bestimmung bei 562° wurde wieder sofort auf 574° erhitzt, und auch die bei dieser Temperatur gefundene Tension lag auf der schon gefundenen Linie. Hieraus ergibt sich also, dass bei 562° und 574° noch flüssiger violetter Phosphor anwesend war, so dass es vollkommen sicher ist, dass dieses bei den unmittelbar vorangehenden Versuchen bei der niedrigeren Temperatur von 550° ebenfalls der Fall war.

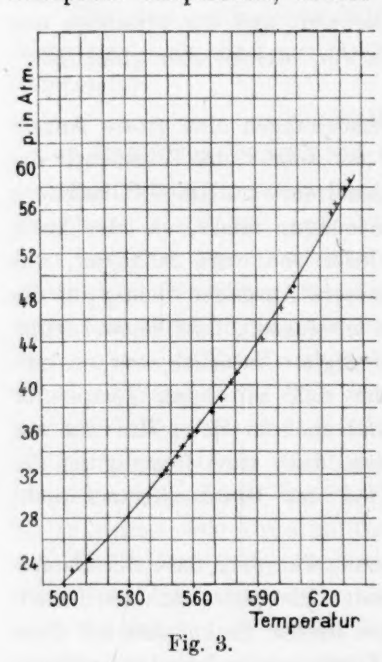


Fig. 3.

In der hier folgenden Tabelle sind die Resultate der Dampfspannungsbestimmungen des flüssigen violetten Phosphors wiedergegeben.

Tabelle 1.

Temperatur	Druck in Atm.	Temperatur	Druck in Atm.
504	23·2	555·5	34·5
512	24·3	559	35·4
545·5	31·9	560	35·5
548	32·4	562	35·9
550	33·0	569	37·6
553	33·6	574	38·8

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Temperatur	Druck in Atm.	Temperatur	Druck in Atm.
578	40·3	621	53·9
581	41·1	625·5	55·6
593	44·2	627·5	56·5
602	47·0	632	57·7
606·5	48·6	634	58·6
608	49·0		

Diese Resultate sind in Fig. 3 graphisch dargestellt, aus welchen sich ergibt, dass die verschiedenen Punkte eine sehr regelmässige Linie bilden.

6. Bestimmung der Dampfspannungslinie des flüssigen weissen Phosphors.

Waren die Schwierigkeiten bei den Bestimmungen der Dampfspannungslinie des flüssigen violetten Phosphors gross, weil vielfach die Glasfeder zersprang, ehe die Tripelpunktstemperatur erreicht war, so waren bei Fortsetzung der Versuche mit dem flüssigen weissen Phosphor die Schwierigkeiten anfangs derart, dass sie beinahe unüberwindlich erschienen.

Es leuchtet ein, dass die Bestimmung der Dampfspannung des weissen Phosphors bei Temperaturen, bei welchen die Umwandlung in den festen violetten Phosphor noch langsam stattfindet, keine grossen Schwierigkeiten bietet. Jolibois[1]) hat seine Bestimmungen bis 312 mit ziemlich grosser Genauigkeit fortsetzen können, indem er als Druckindikator ein kleines Manometer mit einem geschmolzenen Gemisch von *Sb* und *Cd* verwendete.

Für unseren Zweck, die Beantwortung der Frage, ob die Dampfspannungslinien des flüssigen violetten und des flüssigen weissen Phosphors zu einer und derselben Linie gehören oder nicht, war es aber notwendig, die Bestimmungen möglichst weit zu höheren Temperaturen auszudehnen, und eben dann treten die grössten Schwierigkeiten auf.

Erstens fängt der geschmolzene weisse Phosphor von $\pm 280^0$ an, sich bei steigender Temperatur mit grosser Geschwindigkeit in den festen violetten Phosphor umzuwandeln, so dass in kurzer Zeit die flüssige Phase verschwunden ist und der herrschende Druck nicht mehr der Dampfspannung des flüssigen Phosphors entspricht.

Um bei höheren Temperaturen Punkte der Dampfspannungslinie des flüssigen weissen Phosphors zu finden, ist man also gezwungen,

[1]) Loc. cit.

das Phosphorgefäss möglichst schnell bis zu einer bestimmten Temperatur zu erhitzen und dann die Temperatur einige Zeit konstant zu halten.

Nach dieser Methode ist es uns in der Tat gelungen, mit dem Glasfederindikator einige Punkte der gesuchten Dampfspannungslinie bei höherer Temperatur zu bestimmen, aber bei der Mehrzahl der Versuche zersprang die Glasfeder, bevor die gewünschte Temperatur erreicht worden war.

Wie sich später herausstellte, wurde dieses dadurch verursacht, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit des flüssigen weissen Phosphors bei diesen höheren Temperaturen so gross ist, dass durch die dabei auftretende Selbsterwärmung die Dampfspanung plötzlich so stark zunimmt, dass der Gegendruck nicht schnell genug erhöht werden kann, wodurch die Glasfeder einen sehr grossen Aufschlag bekommt und springt.

Auf Grund dieser Erfahrung wurde beschlossen, die statische Methode zu verlassen und die dynamische Methode von Smith[1]) anzuwenden. Dazu war es aber notwendig, über eine Flüssigkeit mit einem hohen Siedepunkt, oberhalb 350°, zu verfügen, und welcher dabei in bezug auf Phosphor indifferent ist. Glücklicherweise haben wir eine solche Flüssigkeit gefunden in geschmolzenem Stearin oder Kerzenmaterial. (Ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure.)

Der Glasfederindikator wurde jetzt durch den Apparat ersetzt, welcher in Fig. 4 abgebildet ist.

Dieser Apparat ist zusammengesetzt aus einem Rohr *a*, in welchem sich ein kleines Gefäss *c* befindet mit einem nach unten umgebogenen und über eine kleine Strecke stark erweiterten, jedoch kapillar endenden Rohr *c'*.

Das kapillare Ende dieses Röhrchens ist aus Gründen, welche unten zur Erwähnung gelangen werden, in ein kleines, etwas weiteres Röhrchen getaucht.

Fig. 4.

Das Gefäss *c*, welches im Vakuum mit reinem, auf früher beschriebene Weise bereitetem[2]) weissem Phosphor beschickt ist, ist oberhalb des Endschmelzpunktes des Stearins $\pm 60°$ ganz in diese Flüssigkeit untergetaucht. In derselben Flüssigkeitssäule befindet sich in der Höhe

[1]) Amer. Chem. Soc. **32**, 897 (1910).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 367 (1911).

von *c* das Ende des unten zugeschmolzenen Rohres *b*, in welchem ein Thermoelement, Platin—Platin-Rhodium, eingeschoben ist. Das Rohr *a*, welches dieses alles enthält, und in welchem das Rohr *b* für das Thermoelement geschmolzen ist, ist seinerseits mittels eines Kautschukstoffs luftdicht in einem weiteren Gefäss *d* befestigt, das ebenfalls mit Stearin beschickt ist. Dieses Gefäss *d* ist das Erwärmungsrohr und enthält bei *e* ein Seitenröhrchen, welches dazu dient, den Siedepunkt des flüssigen Stearins in *d* durch Erhöhung des Druckes steigern zu können.

Die Füllung des Rohres *a* war einigermassen umständlich. Zuerst wurde das Gefäss *c* im Vakuum mit reinem weissen Phosphor beschickt und die Kapillare abgeschmolzen. Sodann wurde die Kapillare in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd geöffnet und durch Tauchen in geschmolzenes Stearin wieder abgeschlossen.

Der weite Teil des Rohres *a* bestand in diesem Stadium noch aus zwei Stücken. Das Gefäss *c* wurde jetzt in den unteren Teil mit zugeschmolzenem Ende eingesenkt und darauf wurden beide Teile aneinander geschmolzen.

Wurde jetzt durch das aufgebogene Seitenstück des Rohres *a* die nötige Menge pulverförmiges Stearin hinzugefügt und nachher die kupferne Montur angelötet, so konnte der Apparat in das Erwärmungsrohr eingeführt werden und das Experiment konnte anfangen.

Mittels dieser Vorrichtung war es möglich, den Siedepunkt des flüssigen weissen Phosphors unter wechselndem Drucke zu bestimmen. Das Röhrchen, in welches das kapillare Ende des Gefässes *c* eingetaucht ist, war für diese Versuche essentiell. Der Phosphordampf löst sich nämlich einigermassen in dem geschmolzenen Stearin. Solange also das Stearin noch nicht mit Phosphor gesättigt ist, verkleinern sich die dem siedenden Phosphor entweichenden Gasblasen sehr stark, so dass sie im Anfang nicht scharf beobachtet werden können. Stellt man jedoch die Kapillare in ein etwas weiteres Röhrchen, dann ist das Stearin in diesem Röhrchen sofort mit Phosphor gesättigt, und die entweichenden Blasen lassen sich scharf beobachten.

Das Resultat dieser Bestimmungen nach der dynamischen Methode war folgendes:

Tabelle 2.

Temperatur	Druck in Atm.	Temperatur	Druck in Atm.
169·0	0·04	229·8	0·32
181·3	0·07	237·9	0·42
185·5	0·09	252·0	0·54
206·9	0·18	261·4	0·69
210·0	0·20	265·5	0·74

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Temperatur	Druck in Atm.	Temperatur	Druck in Atm.
280·5	1·00[1])	344·9	3·90
298·6	1·38	347·5	4·38
324·5	2·36	353·9	5·39
337·1	3·18		

Die Resultate, welche Jolibois bekam, sind folgende:

Tabelle 3.

Temperatur	Druck in Atm.	Temperatur	Druck in Atm.
145	0.017	259	0·675
173	0·064	262	0·705
184	0·093	268	0·797
192	0·124	273	0·850
200	0·157	275	0·925
205	0·178	279	0·990
219	0·253	281	1·034[2])
235	0·366	283	1·071
239	0·418	285	1·122
244	0·464	295	1·329
247	0·499	299	1·437
250	0·543	307	1·650
254	0·591	312	1·817
257	0·633		

Bei Vergleichung dieser Tabelle mit der unsrigen sieht man sofort, dass sie sehr gut miteinander übereinstimmen. Jolibois ging nicht weiter als 312°, während unsere Untersuchungen sich über 350° fortsetzten.

Jolibois hat seine Versuche bei dem Punkte beendet, wo die Bestimmungen wegen der grossen Umwandlungsgeschwindigkeit des flüssigen weissen Phosphors besondere Schwierigkeiten bieten.

Der Phosphor soll sehr schnell bis zu der gewünschten Temperatur erhitzt werden, weil sonst die Flüssigkeit verschwunden ist, bevor man diese Temperatur erreicht hat.

Diese Schwierigkeit haben wir denn auch in grossem Masse emp-

[1]) Wir finden hier also für den Siedepunkt unter atmosphärischem Druck 280·5°. Die von Schrötter (Gmelin-Kraut I, 3, 21) und von Preuner [Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 161 (1912)] gefundene Siedetemperatur ca. 290° ist daher zu hoch.

[2]) Der von Jolibois gefundene Siedepunkt unter atmosphärischem Druck stimmt also sehr gut mit dem von uns gefundenen überein.

funden, und obwohl es uns gelang, die Bestimmungen über 300° auszuführen, wie die Tabelle beweist, waren wir doch nicht sicher, ob die über 300° erhaltenen Resultate zuverlässig waren.

Bei der Beobachtungstemperatur findet die chemische Transformation von flüssigem weissem *P* in festem violettem *P* statt, welche mit einer ziemlich grossen Wärmeentwicklung verbunden ist. Es ist daher möglich, dass die Masse sich selbst oberhalb der Badtemperatur erhitzt, so dass die beobachtete Dampfspannung nicht der Badtemperatur, sondern einer höheren entspricht; und weil nicht die Temperatur des Phosphors, sondern die des Bades gemessen wurde, war es wahrscheinlich, dass die abgelesenen Temperaturen und Drucke nicht miteinander übereinstimmten. Um diese Vermutung zu prüfen, musste der Apparat so abgeändert werden, dass das Thermoelement sich in der Phosphormasse befindet. Das haben wir gemacht, aber es stellte sich zu gleicher Zeit heraus, dass wir unser Ziel auf viel einfacherem Wege erreichen konnten.

Bei einem Versuch, wobei ein Teil des Phosphors aus dem Phosphorreservoir in das Stearin geschleudert wurde, beobachteten wir, dass die Phosphormenge, welche sich in Kontakt mit dem Stearin befand, in vollkommen demselben Moment die Siedeerscheinung zeigte wie der Phosphor im Phosphorreservoir, und diese Beobachtung gab die Lösung in die Hand, und wir wiederholten die Versuche über 300° mit folgendem Apparat (Fig. 5).

In das bei *c* verengerte Innenrohr *a* ist ein Widerstandsthermometer eingeschmolzen, welches bis in das untere weitere Teil reicht.

Dieses Innenrohr wird bis oberhalb der Verengerung mit reinem weissem Phosphor beschickt, welcher darauf durch eine Schicht von geschmolzenem Stearin abgeschlossen wird.

Dieses alles geschieht im Vakuum. Das Erhitzungsrohr wird ebenfalls mit Stearin beschickt. Gleich wie bei dem vorigen Apparat wird auch jetzt wieder die Temperatur bestimmt, bei welcher der Phosphor unter bestimmtem Drucke zu sieden anfängt.

Fig. 5.

Diese Methode hat noch zwei Vorteile, erstens kann man hier ohne Bedenken mit grösseren Quantitäten arbeiten, und zweitens wird die Temperatur, weil jetzt ein Widerstandsthermometer angewendet wird, momentan und mit viel grösserer Genauigkeit angegeben.

Nach dieser verbesserten Methode wurde folgendes Resultat erhalten:

Temperatur	Druck in Atm.
331·8	2·47
332·9	2·61
342·0	2·95
355·7	3·88
409·3	7·36

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass die gehegte Vermutung richtig war, und die früheren Resultate über 300° infolge des Selbsterhitzens fehlerhaft waren.

Unter 300° waren die früheren Bestimmungen aber vollkommen richtig, wie eine Prüfung nach der verbesserten Methode zeigte.

7. Die Anwesenheit rot gefärbten Phosphors ist ohne Einfluss auf die Dampfspannung des flüssigen weissen Phosphors.

Bevor wir jetzt zu unseren Berechnungen übergehen, sei schliesslich noch folgendes hervorgehoben:

Man könnte sich die Frage vorlegen, ob die beobachteten Tensionen wirklich die Dampfspannungen des reinen flüssigen weissen Phosphors angeben, obwohl sich hier neben der Flüssigkeit auch noch rot gefärbter fester Phosphor befindet.

Diese Frage ist vollkommen vergleichbar mit der Frage: „Wenn unterkühltes Wasser neben Eis bestehen könnte, würde dann die beobachtete Dampfspannung die des unterkühlten Wassers sein?“ Die Antwort auf diese Frage würde lauten: „Solange die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser verdampft, grösser ist als die Geschwindigkeit, mit welcher Wasserdampf zu Eis kondensiert, wird die beobachtete Dampfspannung diejenige des Wassers sein. Bekanntlich kondensiert Phosphordampf bis 300° nicht merkbar zu rot gefärbtem oder zu violettem Phosphor.

Oberhalb dieser Temperatur fängt sie an merkbar zu werden und bei 360° verläuft diese Kondensation ziemlich rasch, aber die Verdampfungsgeschwindigkeit des flüssigen Phosphors ist auch hier ohne Zweifel viele Male grösser. Wäre die Umwandlungsgeschwindigkeit des flüssigen weissen Phosphors innerhalb der Flüssigkeit bei dieser Temperatur nicht so gross, so würde die Dampfspannungsbestimmung des flüssigen weissen Phosphors auch hier ohne Zweifel keinerlei Schwierigkeiten geboten haben.

Wir sind einmal gefragt worden, ob der rot gefärbte Phosphor sich

nicht ein wenig im flüssigen weissen Phosphor lösen könnte und dabei die Dampfspannung herabsetze. Diese Frage zeigt fehlerhafte Einsicht denn es ist doch vollkommen einleuchtend, dass eine metastabile Flüssigkeit bezüglich der stabilen festen Phase übersättigt sein muss, zu welcher diese Flüssigkeit schon bei höherer Temperatur hätte kristallisieren müssen. In der Theorie der Allotropie kommt dieses am deutlichsten zum Ausdruck.

Ausserdem haben wir mehrmals experimentell zeigen können, dass die Anwesenheit von rot gefärbtem Phosphor die Dampfspannung nicht beeinflusste.

Bei jeder Versuchsreihe fingen wir mit vollkommen reinem weissem Phosphor an und erst bei etwa 270 bis 280° fing die Bildung des rot gefärbten Phosphors an. Gingen wir danach schliesslich wieder auf niedrige Temperaturen zurück, und wiederholten also unsere Bestimmungen bei Anwesenheit des rot gefärbten Phosphors, so wurde immer vollkommen dasselbe gefunden als bei Abwesenheit dieses festen Stoffs.

8. Theoretischer Teil I.

Beantwortung der Frage, ob die Dampfspannungslinien des flüssigen violetten und des flüssigen weissen Phosphors zu einer und derselben Kurve gehören.

Wenn die Verdampfungswärme keine Temperaturfunktion ist, liefert die Dampfspannungsformel:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \tag{1}$$

bei Integration den Ausdruck:

$$\ln p = -\frac{Q}{RT} + C \tag{2}$$

oder:

$$T \ln p = -\frac{Q}{R} + CT. \tag{3}$$

Hieraus folgt, dass $T \ln p$ als Funktion von T dargestellt, in diesem Falle eine Gerade liefern wird.

Meistens ist Q eine schwache Temperaturfunktion, aber in einem nicht zu grossen Temperaturtrajekt wird sie nur wenig variieren, so dass die Formel (3) uns dann annähernd die Grösse der Verdampfungswärme kennen lernen kann.

Die Dampfspannungslinie des flüssigen violetten Phosphors.

Erstens wollen wir diese Methode auf die Dampfspannungslinie des flüssigen violetten Phosphors anwenden.

Dazu berechneten wir die Werte von $T \ln p$, welche in der vierten Kolonne der Tabelle 4 zu finden sind.

Tabelle 4.

$C = 9{\cdot}609.\quad \left(\frac{Q}{R}\right)_{\text{Mittel}} = 5031{\cdot}4.$

p in Atm.	t	T	$T \ln p$	$\frac{Q}{R}$	$\Delta\left(\frac{Q}{R}\right)$	ber. p in Atm.
23·2	504	777	2443·0	5023·2	— 8·2	23·0
24·3	512	785	2504·5	5038·6	+ 7·2	24·5
31·9	545·5	818·5	2834·1	5030·9	— 0·5	31·9
32·4	548	821	2855·5	5033·5	+ 2·1	32·5
33·0	550	823	2877·6	5030·6	— 0·8	33·0
33·6	553	826	2902·9	5034·2	+ 2·8	33·7
34·5	555·5	828·5	2934·0	5027·0	— 4·4	34·4
35·4	559	832	2967·4	5027·3	— 4·3	35·3
35·5	560	833	2973·3	5030·9	— 0·5	35·5
35·9	562	835	2989·9	5033·7	+ 2·3	36·0
37·6	569	842	3054·0	5036·8	+ 5·4	37·8
38·8	574	847	3098·6	5040·2	+ 8·8	39·2
40·3	578	851	3145·6	5031·7	+ 0·3	40·3
41·1	581	854	3173·4	5032·8	+ 1·4	41·1
44·2	593	866	3281·1	5040·4	+ 9·0	44·7
47·0	602	875	3368·8	5039·1	+ 7·7	47·4
48·6	606·5	879·5	3415·6	5035·6	+ 4·2	48·8
49·0	608	881	3428·7	5036·9	+ 5·5	49·3
53·9	621	894	3564·5	5026·0	— 5·4	53·6
55·6	625·5	898·5	3610·3	5023·5	— 7·9	55·2
56·5	627·5	900·5	3632·7	5020·2	—11·2	55·9
57·7	632	905	3669·9	5026·3	— 5·1	57·4
58·6	634	907	3692·2	5023·3	— 8·1	58·1

Stellen wir jetzt die Werte von $T \ln P$ als Funktion von t graphisch dar, so sehen wir, dass sich, wie die Linie cd der Fig. 6 zeigt, durch die so erhaltenen Punkte eine Gerade legen lässt, was besagt, dass die Verdampfungswärme Q in dem Temperaturtrajekt von 504° bis 634° eine nur äusserst schwache Temperaturfunktion sein kann.

Wir können also einen Augenblick annehmen, dass Q in diesem Temperaturtrajekt praktisch konstant sei. In diesem Falle lässt sich die Konstante C der Gleichung (3) auf sehr einfache Weise graphisch bestimmen. Dazu zieht man die Gerade derart, dass möglichst viele Punkte auf dieser Linie liegen, und dass diejenigen, welche abweichen, regelmässig rechts und links gelegen sind. In diesem Falle wird die Tangente des Winkels α, welchen die Gerade mit der Temperaturachse bildet, den Wert der Konstante C liefern.

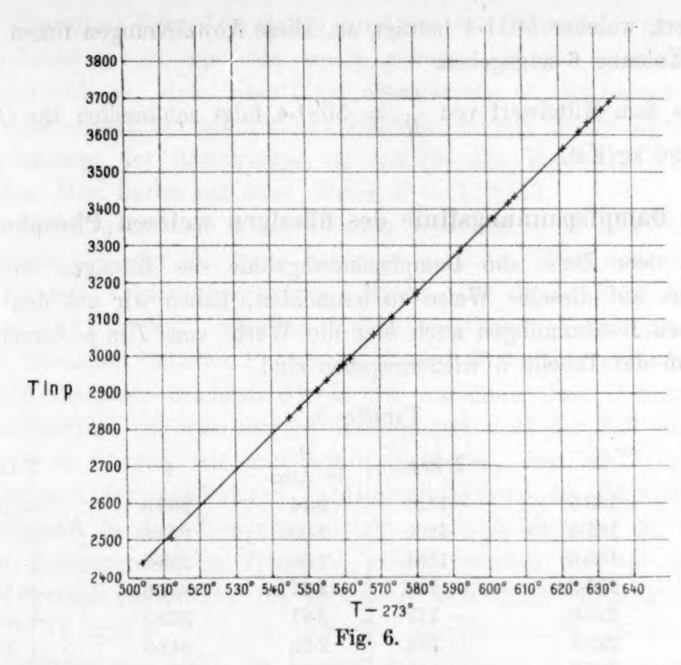


Fig. 6.

Dieses ergibt sich auf folgende Weise:

Für zwei verschiedene Punkte dieser Linie gilt:

$$T_1 \ln p_1 = -\frac{Q}{R} + CT_1 \tag{4}$$

und

$$T_2 \ln p_2 = -\frac{Q}{R} + CT_2, \tag{5}$$

so dass

$$C = \frac{T_2 \ln p_2 - T_1 \ln p_1}{T_2 \quad T_1} = \operatorname{tg} \alpha \tag{6}$$

oder

$$C = \frac{2{\cdot}3025\,(T_2 \log p_2 - T_1 \log p_1)}{T_2 - T_1} \tag{6a}$$

Auf diese Weise ist hier der Wert der Konstante $C = 9{\cdot}609$ gefunden, so dass die Gleichung (3) jetzt übergeht in:

$$T \ln p = 9{\cdot}609\,T - \frac{Q}{R}. \tag{7}$$

Mittels dieser Gleichung berechneten wir sodann aus den verschiedenen Bestimmungen die Grösse $\frac{Q}{R}$, deren Resultate in der Kolonne 5 der Tabelle 4 wiedergegeben sind. Diese Zahlen stimmen recht gut miteinander überein, und weichen denn auch wenig von dem

Mittelwert, welcher 5031·4 beträgt, ab. Diese Abweichungen findet man in der Kolonne 6 angegeben.

Aus dem Mittelwert von $\frac{Q}{R} = 5031{\cdot}4$ folgt schliesslich für Q den Wert 9·96 kg/Kal.

9. Die Dampfspannungslinie des flüssigen weissen Phosphors.

Mit dem Ziele, die Dampfspannungslinie des flüssigen weissen Phosphors auf dieselbe Weise zu betrachten, haben wir aus den verschiedenen Bestimmungen auch hier die Werte von $T \ln p$ berechnet, welche in der Tabelle 5 wiedergegeben sind.

Tabelle 5.

P in Atm.	t	T ln p	P in Atm.	t	T ln p
0·04	169·0	−1423	0·74	265·5	− 162
0·07	181·3	−1208	1·00	280·5	— 0
0·09	185·5	−1104	1·38	298·6	+ 185
0·18	206·9	− 823	2·47	331·8	+ 547
0·20	210·0	− 777	2·61	332·9	+ 582
0·32	229·8	− 573	2·95	342·0	+ 665
0·42	237·9	− 443	3·88	355·7	+ 852
0·54	252·0	− 323	7·36	409·3	+1362
0·69	261·4	− 198			

Stellen wir diese Werte von $T \ln p$ wieder als Funktion von T oder, wie es hier geschehen ist, von t oder $T - 273$ dar, dann bekommen wir Punkte, welche, wie Fig. 7, S. 273 zeigt, eine Linie ab liefern, welche nur äusserst wenig konkav bezüglich der Temperaturachse ist.

Nur der Punkt, welcher mit der Temperatur von 409·3° übereinstimmt, liegt etwas zu niedrig, welches sich dadurch erklärt, dass bei diesem Versuch ausserordentlich schnell aufgewärmt werden musste, um noch eine Bestimmung machen zu können, wobei das Resultat natürlich weniger genau ist. Wahrscheinlich war die Flüssigkeit hier eben verschwunden, als wir unsere Bestimmung machten.

Betrachten wir die zwei Linien ab und cd in Fig. 7, dann bekommen wir augenblicklich die Überzeugung, dass diese beiden Linien zusammengehören, d. h. zwei Stücke von einer und derselben Kurve sind, deren Zwischenstück nicht zu realisieren ist.

Hieraus folgt, dass das zweite Stück cd nicht eine Gerade sein kann, ebensowenig als das erste Stück ab eine Gerade ist, und es muss eine rationelle Formel zu finden sein, mittels welcher beide Stücke mit genügender Genauigkeit wiedergegeben werden können.

Um diese Formel zu finden, sind wir den folgenden Weg gegangen. Die Linie *ab* ist nur sehr wenig gebogen. Nimmt man nun einen Augenblick an, dass diese Linie eine Gerade ist, so können wir, wie wir das soeben bei der Linie *cd* machten, mittels zweier Punkte durch Anwendung der Beziehungen (4) und (5) den Wert der Konstante C finden. Man findet auf diese Weise $C = 11{\cdot}1112$.

Substituiert man sodann diesen Wert für C in eine dieser Gleichungen (4) oder (5), dann bekommt man den Wert von Q oder die molekulare Verdampfungswärme. Macht man dieses, dann findet man $Q = 12{\cdot}17$ kg/Kal., während für die molekulare Verdampfungswärme des flüssigen violetten Phosphors $Q = 9{\cdot}96$ kg/Kal. gefunden wurde. Beide Resultate bekamen wir in der Annahme, dass Q keine Temperaturfunktion ist, was aber in Wirklichkeit wohl der Fall ist.

Nun können wir annähernd annehmen, dass 12·17 kg/Kal. der Mittelwert der molekularen Verdampfungswärme des flüssigen weissen Phosphors in dem Temperaturtrajekt von 160 bis 360° ist, weil diese zwei Temperaturen für T_1 und T_2 gewählt worden sind bei Anwendung der Formeln (4) und (5). Die gefundene molekulare Verdampfungswärme = 12·17 kg/Kal. wird also ungefähr übereinstimmen mit der mittleren Temperatur von 260°. So können wir ebenfalls den gefundenen Wert für die molekulare Verdampfungswärme des flüssigen violetten Phosphors 9·96 kg/Kal. als die mittlere Verdampfungswärme in dem Temperaturtrajekt von 512 bis 630° betrachten, so dass diese Verdampfungswärme ungefähr für die mittlere Temperatur 571° gelten wird. Wir kommen also auf diese Weise zu dem Schluss, dass die molekulare Verdampfungswärme von 260 bis 571° mit 2210 g/Kal. abnimmt, so dass bei grober Annäherung geschrieben werden kann:

$$\frac{dQ}{dT} = -7{\cdot}106. \tag{8}$$

Gehen wir jetzt von der Gleichung aus:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \tag{9}$$

und schreiben wir: $$Q_T = Q_0 + aT, \tag{10}$$

dann findet man bei Integration:

$$\ln p = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{a}{R} \ln T + C, \tag{11}$$

und weil nach (10): $$\frac{dQ_T}{dT} = a,$$

können wir für a den in Gleichung (8) angegebenen Wert substituieren:

$$a = -7{\cdot}106.$$

Wir bekommen dann:

$$\ln p = -\frac{Q_0}{RT} - 3{\cdot}59 \ln T + C. \tag{12}$$

Um zu untersuchen, ob diese Formel den Anforderungen genügte, wurde folgende graphische Methode angewandt:

Schreiben wir die Gleichung (12) in dieser Weise:

$$T \ln p + 3{\cdot}59\, T \ln T = -\frac{Q_0}{R} + CT, \tag{13}$$

dann sehen wir sofort, dass, wenn diese Formel den Anforderungen entspricht, der Wert $(T \ln p + 3{\cdot}59\, T \ln T)$ als Funktion von T dargestellt, eine Gerade sein muss. Dieses haben wir getan, und wie die Linie ef in Fig. 7 zeigt, liegen die so erhaltenen Punkte sehr schön auf derselben Geraden, und hiermit ist bewiesen, dass die Beziehung (13) die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur mit genügender Genauigkeit angibt[1]).

Die Lage dieser Geraden gibt uns weiter sofort den Wert der Konstante C, denn diese Konstante ist durch die Tangente des Winkels wiedergegeben, welchen diese Gerade mit der Temperaturachse bildet.

Für zwei verschiedene Temperaturen gilt nämlich:

$$T_1 \ln p_1 + 3{\cdot}59\, T_1 \ln T_1 = -\frac{Q_0}{R} + CT_1 \tag{14}$$

und

$$T_2 \ln p_2 + 3{\cdot}59\, T_2 \ln T_2 = -\frac{Q_0}{R} + CT_2, \tag{15}$$

so dass:

$$C = \frac{(T_2 \ln p_2 + 3{\cdot}59\, T_2 \ln T_2) - (T_1 \ln p_1 + 3{\cdot}59\, T_1 \ln T_1)}{T_2 - T_1} = \operatorname{tg} \alpha. \tag{16}$$

Auf diese Weise fanden wir:

$$C = 37{\cdot}62.$$

Substituieren wir diesen Wert in der Gleichung (13), so bekommen wir:

$$T \ln p + 3{\cdot}59\, T \ln T = -\frac{Q_0}{R} + 37{\cdot}62\, T. \tag{17}$$

---

[1]) Es sei bemerkt, dass wir 3·59 auf der ersten Dezimale hätten abkürzen können, weil die Weise, auf welche dieser Wert berechnet worden ist, eine grobe Annäherung ist.

Mittels dieser Beziehung (17) können wir nun wieder aus den verschiedenen Bestimmungen den Wert $\frac{Q_0}{R}$ berechnen. Das Resultat dieser Berechnungen findet man in der folgenden Tabelle 6.

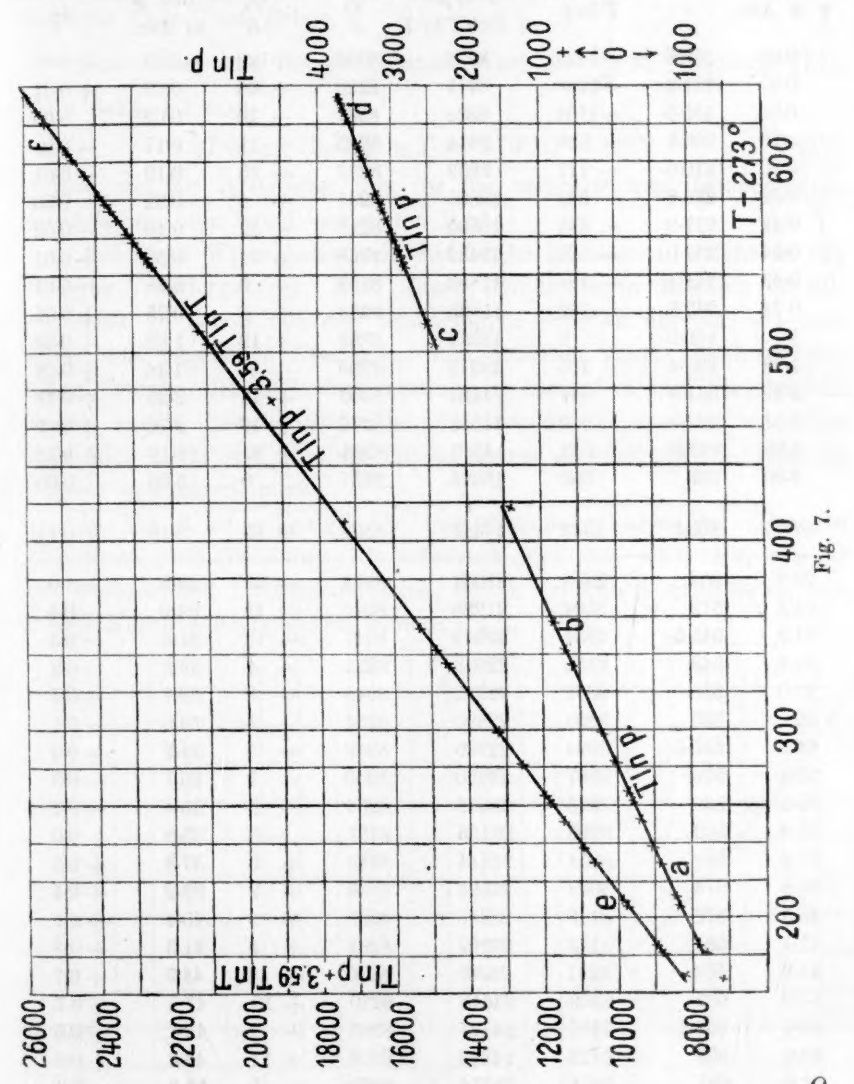


Fig. 7.

In der fünften Kolonne findet man die gefundenen Werte für $\frac{Q_0}{R}$, welche als mittleren Wert die Zahl **8257** geben, aus welchem Resultat $Q_0 = 16{\cdot}35$ kg/Kal. folgt.

Tabelle 6.

$$C = 37{\cdot}62. \quad \left(\frac{Q_0}{R}\right)_{\text{Mittelwert}} = 8257.$$

p in Atm.	t	$T \ln p$	$T \ln p + 3{\cdot}59\, T \ln T$	$\frac{Q_0}{R}$	$\Delta \frac{Q_0}{R}$	Ber. p in Atm.	Δp
0·04	169·0	−1423	8242	8386	+129	0·05	+0·01
0·07	181·3	−1208	8771	8320	+ 63	0·08	+0·01
0·09	185·5	−1104	8982	8267	+ 10	0·09	0·00
0·18	206·9	− 823	9814	8240	− 17	0·17	−0·01
0·20	210·0	− 777	9939	8232	− 25	0·19	−0·01
0·32	229·8	− 573	10655	8261	+ 4	0·32	0·00
0·42	237·9	− 443	10995	8225	− 32	0·40	−0·02
0·54	252·0	− 323	11482	8268	+ 11	0·55	+0·01
0·69	261·4	− 198	11852	8252	− 5	0·68	−0·01
0·74	265·5	− 162	11995	8263	+ 6	0·75	+0·01
1	280·5	0	12554	8269	+ 12	1·02	+0·02
1·38	298·6	+ 185	13212	8288	+ 31	1·46	+0·08
2·47	331·8	547	14453	8300	+ 43	2·65	+0·18
2·61	332·9	582	14518	8276	+ 19	2·70	+0·09
2·95	342·0	665	14943	8294	+ 37	3·13	+0·18
3·88	355·7	852	15395	8257	0	3·88	0·00
(7·36	409·3	1362	17346	8322	+ 65	8·10	+ 0·74)
23·2	504	2443	21007	8224	− 33	22·2	−1·0
24·3	512	2504	21288	8244	− 13	23·9	−0·4
31·9	545·5	2834	22543	8247	− 10	31·6	−0·3
32·4	548	2855	22633	8253	− 4	32·2	−0·2
33·0	550	2878	22712	8249	− 8	32·7	−0·3
33·6	553	2903	22820	8254	− 3	33·5	−0·1
34·5	555·5	2934	22920	8248	− 9	34·2	−0·3
35·4	559	2967	23050	8250	− 7	35·1	−0·3
35·5	560	2973	23083	8254	− 3	35·4	−0·1
35·9	562	2990	23156	8257	0	35·9	0·0
37·6	569	3054	23414	8268	+ 5	37·8	+0·2
38·8	574	3099	23598	8266	+ 9	39·2	+0·4
40·3	578	3146	23756	8259	+ 2	40·4	+0·1
41·1	581	3173	23867	8261	+ 4	41·3	+0·2
44·2	593	3281	24309	8270	+ 13	44·9	+0·7
47·0	602	3369	24648	8270	+ 13	47·7	+0·7
48·6	606·5	3416	24821	8266	+ 9	49·1	+0·5
49·0	608	3429	24876	8268	+ 11	49·6	+0·6
53·9	621	3564	25374	8258	+ 1	53·9	0·0
55·6	625·5	3610	25546	8256	− 1	55·5	−0·1
56·5	627·5	3633	25625	8252	− 5	56·2	−0·3
57·7	632	3670	25788	8258	+ 1	57·8	+0·1
58·6	634	3692	25866	8256	− 1	58·5	−0·1

In der sechsten Kolonne sind die Abweichungen der verschiedenen Werte von $\frac{Q_0}{R}$ von dem mittleren Wert 8257 angegeben, und dort sieht man, dass diese relativ klein sind und abwechselnd das positive und negative Vorzeichen haben.

Substituiert man den gefundenen Wert für $\frac{Q_0}{R}$ in Gleichung (17), dann bekommt man:

$$T \ln p + 3{\cdot}59\, T \ln T = 37{\cdot}62\, T - 8257\,, \tag{18}$$

mittels welcher Beziehung sich für die verschiedenen Beobachtungstemperaturen der Druck berechnen lässt.

Auf diese Weise haben wir die Zahlen bekommen, welche in der Kolonne 7 untergebracht sind. Diese Berechnungen stimmen im allgemeinen so schön mit den beobachteten Drucken überein, wie man unter den gegebenen Umständen nur erwarten kann. Die letzte Kolonne, welche die Differenz zwischen beobachtetem und berechnetem Druck angibt, beweist dieses am deutlichsten. Es leuchtet ein, dass man hier nicht die absolute Grösse dieser Abweichung, sondern die relative betrachten muss.

In Fig. 8 ist *abcdef* die Dampfspannungskurve des flüssigen Phosphors nach Gleichung (18) berechnet, und jetzt sehen wir, wie gut die beobachteten Dampfspannungen, durch Kreuzchen angedeutet, von dieser Kurve wiedergegeben werden.

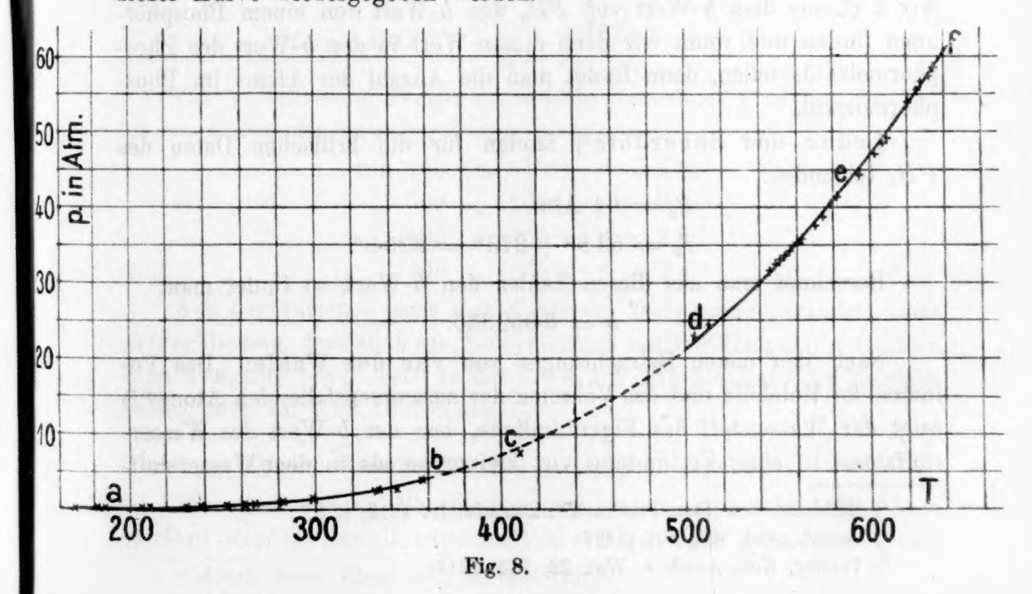


Fig. 8.

10. Kritische Daten des Phosphors.

Wahl[1]) bestimmte bei Anwendung eines Quarzrohres die kritische Temperatur des flüssigen violetten Phosphors und fand 695°. Weil wir unsere Dampfspannungsbestimmungen bis 634° fortsetzten und die gefundene Gleichung (18) die beobachteten Drucke sehr gut wiedergibt, war es gerechtfertigt, mittels dieser Gleichung den kritischen Druck zu berechnen, d. h. den Druck, welcher mit 695° übereinstimmt.

Man findet auf diese Weise den Druck von **82·2** Atm. Die kritischen Daten sind also:

$$P_k = 82{\cdot}2 \text{ Atm.},$$
$$T_k = 695^0 + 273^0 = 968^0.$$

Grösse der Phosphormoleküle.

Da wir nun die kritischen Daten des Phosphors kennen, ist es interessant, zu untersuchen, was man mittels dieser Daten bezüglich der Grösse der Phosphormoleküle in dem Dampf ableiten kann.

Dazu berechnen wir den b-Wert mittels der Beziehung von van der Waals:

$$b = \frac{1}{8.273}\frac{T_k}{P_k} = \frac{1}{8.273}\frac{968}{82{\cdot}2}$$

oder
$$b = 0{\cdot}005392.$$

Wenn wir jetzt b wie eine additive Grösse betrachten, dann können wir z. B. aus dem b-Wert von PH_3 den b-Wert von einem Phosphoratom finden und wenn wir dann diesen Wert in den b-Wert des Phosphormoleküls teilen, dann findet man die Anzahl der Atome im Phosphormolekül.

Leduc und Sacerdote[2]) fanden für die kritischen Daten des PH_3 folgendes:

$$P_k = 64 \text{ Atm.}$$
$$T_k = 52{\cdot}8^0 + 273^0 = 325{\cdot}8^0.$$

Berechnet man aus diesen Zahlen den b-Wert, so findet man:

$$b = 0{\cdot}002330.$$

Nach den neuen Betrachtungen von van der Waals: „Das Volumen der Moleküle und das Volumen der zusammenstellenden Atome"[3]) zeigt der Wasserstoff das Eigentümliche, dass der b-Wert des Wasserstoffatoms in einer Verbindung viel kleiner ist als in dem Wasserstoff-

---

[1]) Meddelan den Fran Finska Kemistsamfundet 1913, p. 3.
[2]) Compt. rend. 125, 397 (1897).
[3]) Verslag. Kon. Akad. v. Wet. 22, 782 (1914).

molekül. Statt 0·000825 beträgt er nämlich 0·000362, woraus sich ergibt, dass für die drei Wasserstoffatome in PH_3 die Zahl 0·001086 in Rechnung gebracht werden muss. Für den b-Wert des Phosphoratoms bekommt man dann:

$$0{\cdot}002330 - 0{\cdot}001086 = 0{\cdot}001244.$$

Die Grösse des Phosphormoleküls bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck ist also:

$$\frac{0{\cdot}005392}{0{\cdot}001244} = 4{\cdot}33.$$

Dieses Resultat würde also auf eine kleine Association hinweisen, denn der mittlere Wert des Phosphormoleküls würde grösser sein als P_4. — Es ist aber nicht sicher, dass diese Methode so genau ist, dass sie diesen Schluss vollkommen rechtfertigt.

Berechnung des Faktors f der Dampfspannungsformel von van der Waals.

Schliesslich haben wir noch den Wert des Faktors f aus der empirischen Dampfspannungsformel von van der Waals:

$$-\ln\frac{p}{p_k} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)$$

berechnet. Betrachten wir die Tensionen bei zwei verschiedenen Temperaturen, dann folgt aus dieser Gleichung, dass:

$$f = 0{\cdot}4343\left(\frac{T_2 \ln p_2 - T_1 \ln p_1}{T_2 - T_1} - \ln p_k\right).$$

Für verschiedene Temperaturtrajekte berechnet man aus den gefundenen Dampfspannungen folgendes:

von 200 bis 300°: $f = 3.11$
„ 300 „ 400°: $f = 2{\cdot}84$
„ 400 „ 500°: $f = 2{\cdot}60$
„ 500 „ 600°: $f = 2{\cdot}40$

Aus der Tatsache, dass sich f mit der Temperatur verändert, lässt sich schliessen, dass auch die Molekülgrösse mit der Temperatur variiert. Eine Abnahme von f weist in der Regel auf eine Abnahme der Molekülgrösse, also auf eine Dissociation hin.

Neue Modifikation des weissen Phosphors.

Was den weissen Phosphor betrifft, kann hier schliesslich noch erwähnt werden, dass Bridgman[1]) im vorigen Jahr gefunden hat, dass

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1344 (1914).

der weisse Phosphor, welcher nach unseren Messungen bei unärem Verhalten bei 44·1° schmilzt[1]), bei — 80° einen Umwandlungspunkt erreicht, wo der reguläre weisse Phosphor sich in einer hexagonalen Modifikation transformiert. Das System Phosphor hat also einen metastabilen Umwandlungspunkt.

11. Schlussfolgerungen.

Wie in der Einleitung besprochen worden ist, war es beim Beginn dieses Studiums vollkommen zweifelhaft, ob flüssiger weisser Phosphor als unterkühlter, flüssiger, violetter Phosphor betrachtet werden musste oder nicht. Aus den Bestimmungen Astons und Ramsays[2]) betreffend die Oberflächenspannung liess sich nach der Regel Eötvoss berechnen, dass der weisse Phosphor bei ± 420° seine kritische Temperatur erreicht, so dass dieser Umstand gegen die obengenannte Voraussetzung zu sprechen schien. Durch vorliegende Arbeit ist diese Frage eindeutig erledigt. Es hat sich in der Tat herausgestellt, dass flüssiger weisser Phosphor als unterkühlter, flüssiger, violetter Phosphor betrachtet werden muss. Die Bestimmungen der Oberflächenspannung Astons und Ramsays, welche übrigens nur zwei in der Anzahl sind, rechtfertigen also eine Berechnung der kritischen Temperatur nicht, und aus der gefundenen Dampfspannungslinie berechnet sich, dass die Dampfspannung des flüssigen Phosphors bei ± 420°, wo der kritische Punkt liegen sollte, nur ungefähr 9 Atmosphären beträgt.

Das System Phosphor gehört also nicht zu demselben Typus als das System Cyan, und es kommt hier die sehr merkwürdige Tatsache vor, dass flüssiger weisser Phosphor bei 44°, obwohl etwa 545° unterkühlt, noch eine sehr geringe Viskosität besitzt und sich mit grosser Geschwindigkeit in innerliches Gleichgewicht stellt.

Stock und Gomolka[3]) fanden, dass, wenn man geschmolzenen violetten Phosphor langsam abkühlt, die Flüssigkeit bei etwa 580° anfängt feste rote Teilchen auszuscheiden. — Bei etwa 570° überziehen sich dann plötzlich die Wände des Glasrohres auf ihrer ganzen Länge, auch in dem Dampfraum mit rot gefärbtem Phosphor.

Als wir die hier beschriebenen Untersuchungen anfingen, meinten wir, dass diese Erscheinung, welche in der Tat einen sehr eigentümlichen Eindruck macht, und wie wir fanden, mit dem Auftreten eines fühlbaren Stosses verknüpft ist, vielleicht damit zusammenhing, dass

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 608 (1914).
[2]) Loc. cit.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4510 (1909).

das Pseudosystem des Phosphors zu dem Typus Äther—Anthrachinon gehörte[1]), das eine ähnliche Erscheinung zeigt.

Weil wir jetzt wissen, dass unterhalb des Schmelzpunktes des violetten Phosphors keine kritischen Erscheinungen auftreten können, weil die Dampfspannungslinie des flüssigen weissen und diejenige des flüssigen violetten Phosphors eine kontinuierliche Kurve ist, muss die von Stock und Gomolka beobachtete Erscheinung dem zugeschrieben werden, dass die Kernzahl bei einem bestimmten Grad der Unterkühlung ein sehr stark ausgesprochenes Maximum erreicht, so dass dort plötzlich eine mit extrem grosser Geschwindigkeit verlaufende spontane Kristallisation auftritt, wobei der Druck ebenfalls plötzlich stark abnimmt.

12. Experimenteller Teil II.

Dampfspannungsbestimmungen des violetten Phosphors.

Bei den vorläufigen Bestimmungen der Dampfspannung des violetten Phosphors fanden wir eine Dampfspannungslinie mit einem Knick bei etwa 450°, welches Resultat die Existenz eines Umwandlungspunktes, von Jolibois bei $\pm 460°$ gefunden, zu bestätigen schien.

Um grössere Sicherheit betreffs des Wohl- oder Nichtbestehens des Umwandlungspunktes zu erlangen, musste untersucht werden, ob hier in der Tat zwei Dampfspannungslinien realisiert werden könnten, welche einander schneiden. Es würde dazu erforderlich sein, auch einen Teil der metastabilen Fortsetzungen auf beiden Seiten des Umwandlungspunktes zu bestimmen.

Die vorläufigen Versuche waren ausgeführt mit einem Präparat Nr. 1, das bereitet war durch reinen, weissen Phosphor mit 0·1 % *J* während 24 Stunden auf etwa 300° zu erhitzen. Dieses Präparat war hart und spröde, besass eine violette Farbe und leuchtete im Dunkel nicht. Von diesem selben Präparat wurde auch jetzt wieder ausgegangen, es wurde in einem evakuierten Rohr von schwer schmelzbarem Glas während zwölf Stunden auf 510° erhitzt, also oberhalb des vermeintlichen Umwandlungspunktes, und alsdann plötzlich an der Luft abgekühlt. Die eine Hälfte dieses Rohres wurde sodann während vier Stunden in einem Bade von 200° erhitzt, damit der aus dem Dampf kondensierte weisse Phosphor sich in den kälteren Teil des Rohres absetzte. Nach der Abkühlung wurde das Rohr in der Mitte durchgeschnitten und der so erhaltene violette Phosphor in das Reservoir eines neuen Druckindikators gebracht. Der Druckindikator wurde dann luftleer gepumpt, und um

[1]) Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 193 (1905).

die letzten Spuren Gas auszutreiben, während einer Stunde in einem Asbestmantel auf ± 150° erhitzt. Nach dieser Manipulation wurde der Druckindikator abgeschmolzen. Höher als 150° durfte nicht erhitzt werden, weil sonst, wie sich später herausstellte, durch das Wegpumpen der meist flüchtigen Molekülart aus dem Phosphor eine grosse Zerstörung des innerlichen Gleichgewichts stattfindet, welche erst bei höheren Temperaturen wieder ausgeglichen wird.

Dass es auf diese Weise in der Tat gelang, alle Luft fortzuschaffen, ergab sich dadurch, dass nach Beendigung der Bestimmungen keine Nullpunktsänderung der Glasfeder konstatiert werden konnte.

Die Dampfspannungen, welche mit diesem Präparat gefunden wurden, waren viel zu hoch und stimmten selbst bei niedrigen Temperaturen mit denjenigen des weissen Phosphors überein. Hieraus war also der Schluss zu ziehen, dass der weisse Phosphor nicht genügend aus dem Präparat entfernt worden war. Um die letzten Spuren wegzunehmen, war es also notwendig, noch eine Nachreinigung folgen zu lassen.

Der violette Phosphor wurde daher schliesslich künftighin in einem Soxhletapparat während sechs Stunden mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, und darnach zur Entfernung von eventuell gebildeter phosphoriger Säure mit Ammoniak behandelt. Sodann wurde das Präparat mit absolutem Äther ausgewaschen und in einem Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet[1]).

Es wurden jetzt drei Präparate gemacht, welche alle dieselbe Nachreinigung erfuhren.

Präparat Nr. 2, bereitet aus Präparat Nr. 1, durch dieses noch einmal mit 0·1% Jod während sechs Tagen auf 375° zu erhitzen und darnach die genannte Nachreinigung anzuwenden.

Präparat Nr. 3, aus reinem weissen Phosphor bereitet, durch diesen erst einige Stunden ohne Jod auf 300° zu erhitzen, nachher den gebildeten, rot gefärbten Phosphor nach Hinzufügen von 0·1% J noch während drei Tagen auf 400° zu erwärmen, und die Nachreinigung anzuwenden.

Präparat Nr. 4, bereitet aus reinem weissem Phosphor durch Erhitzung während fünf Stunden auf 550° ohne Hinzufügung von Jod, gefolgt durch die bekannte Nachreinigung.

---

[1]) Natürlich wird bei dieser Behandlung ein Teil des in CS_2 löslichen Pseudokomponenten aus der Masse, welche sich im innerlichen Gleichgewicht befand, entfernt werden, aber eine Beschwerde ist dieses nicht, weil dieser Prozess ausschliesslich auf die Oberfläche beschränkt bleibt.

Diese Präparate, deren spezifischen Gewichte, nach der Schwebemethode bestimmt, zwischen 2·21 und 2·34 wechselten, und von welchen wir meinten erwarten zu dürfen, dass sie sich bzw. bei 375°, 400° und 550° in innerliches Gleichgewicht gestellt hatten, gaben die folgenden Dampfspannungen:

Tabelle 7.

Präparat Nr. 2		Präparat Nr. 3		Präparat Nr. 4	
Herstellungstemp. 375°		Herstellungstemp. 410°		Herstellungstemp. 550°	
Druckindikator Nr. 69		Druckindikator Nr. 72		Druckindikator Nr. 74	
Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
290°	0·05 Atm.	308·5°	0·08 Atm.	308·5°	0·07 Atm.
308·5	0·09 „	346	0·17 „	346	0·13 „
328	0·15 „	375·5	0·40 „	379·5	0·35 „
346	0·25 „	394·5	0·65 „	408·5	0·79 „
365	0·39 „	418	1·12 „	433·5	1·49 „
384·5	0·60 „	448·5	2·23 „	450·5	2·30 „
410	1·02 „	457·5	2·89 „	463·5	3·18 „
429	1·54 „	461·5	3·17 „	472·5	3·88 „
444·5	2·16 „	474·5	4·19 „	486·5	5·46 „
456	2·82 „				

Um die Genauigkeit der Resultate zu erhöhen, wurde bei diesen Bestimmungen, wenn der Druck sich bei einer bestimmten Temperatur eingestellt hatte, immer noch 10 bis 20 Minuten gewartet, um zu sehen, ob er sich in der Tat nicht mehr änderte. Bei Betrachtung der hier gefundenen Resultate, welche in Fig. 9 graphisch dargestellt sind, bemerkt man, dass die genannten Präparate nicht dieselbe Dampfspannung geben, dass aber die Kurve niedriger liegt, je nachdem das Präparat bei einer höheren Temperatur hergestellt worden ist. Dieses nicht vollkommene Zusammenfallen der drei Dampfspannungskurven weist darauf hin, dass die Einstellung des innerlichen Gleichgewichts in dem hier studierten Temperaturtrajekt der Masse langsam stattfindet, dass sich während der Dampfspannungsbestimmungen kein innerliches Gleichgewicht einstellen konnte. Dass das Präparat, welches bei der höchsten Temperatur hergestellt war, die niedrigste Dampfspannung zeigte, bewies, dass die

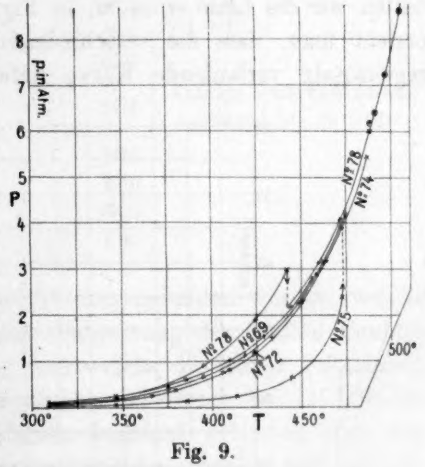


Fig. 9.

innerliche Gleichgewichtseinstellung bei der höchsten Temperatur am meisten fortgeschritten war. Mit dieser Vorstellung in Übereinstimmung ist die Tatsache, dass die Dampfspannungsbestimmungen über 500°, was die Einstellung des innerlichen Gleichgewichts betrifft, keine Schwierigkeiten bieten. Alle untersuchten Präparate gaben über 500° Punkte derselben Dampfdruckkurve.

Die Resultate der Bestimmungen über 500° sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8.

	Temperatur	Druck in Atm.	
	505°	8·67	
	515	10·43	
	522	11·61	
	561	24·3	
	578	34·35	
	581	36·49	
	587·5	41·77	
	588	42·10	
	589	42·6	
Tripelpunkt	589·5	43·1	Durch Extrapolation bis zur Dampfdruckkurve des flüssigen Phosphors

Stellen wir nun die Resultate mit Präparat Nr. 4 unter 500° mit denjenigen über 500° in derselben Figur graphisch dar, dann erhalten wir die Linie *m*, *m'*, *n*, in Fig. 10 angegeben. Aus dieser Kurve ersieht man, dass die verschiedenen Bestimmungen eine vollkommen regelmässig verlaufende Kurve liefern, durch welchen Umstand das

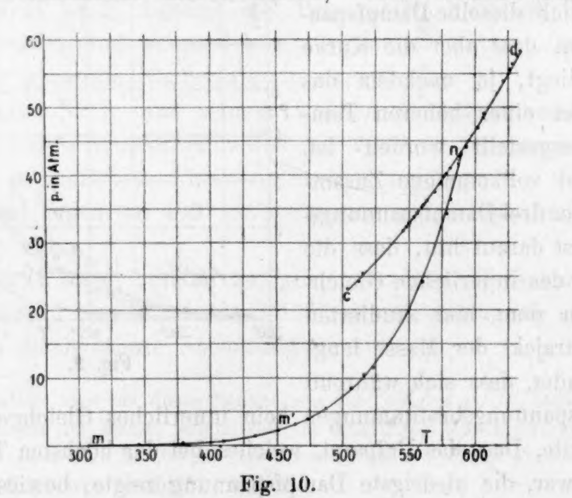


Fig. 10.

Bestehen eines Umwandlungspunktes bei etwa 450°, gelinde gesagt, sehr zweifelhaft wurde. Mit Rücksicht auf die früheren Resultate war es erwünscht, zu untersuchen, welchem Umstande diese Abweichungen zugeschrieben werden müssen. Zur Beantwortung dieser Frage wurde ein neues Präparat Nr. 5 hergestellt, der Hauptsache nach auf dieselbe Weise wie Nr. 1. Weisser Phosphor mit 0·2 % J wurde sechs Stunden lang auf 400° erhitzt und darauf sehr langsam abgekühlt, um dem aus dem Dampf kondensierten weissen Phosphor soviel wie möglich Gelegenheit zu bieten, sich in violetten Phosphor zu verwandeln. Diese langsame Abkühlung dauerte 14 Stunden, und als das Rohr schliesslich im Dunkeln geöffnet wurde, konnte gar kein Leuchten beobachtet werden.

Das so erhaltene Präparat wurde nicht mit CS_2 extrahiert, sondern nur mit Wasser ausgewaschen, um die Oxydationsprodukte zu entfernen, und darauf im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Die Dampfspannungen, mit diesem Präparat bestimmt, sind in der Tabelle 9 wiedergegeben und in Fig. 9 mit der Kurve Nr. 78 angedeutet worden.

Tabelle 9.

Präparat Nr. 5. Druckindikator Nr. 78.

Temperatur	Druck in Atm.	
309°	0·12	zu hoch
346	0·23	
395	0·90	
424	1·90	
442	2·21	Anfangs 2·99 und darauf sinkend bis zu 2·21
459·5°	3·15	
471·5	4·10	
488·0	6·00	
424·0	1·40	

Man sieht, dass hier erst vier Punkte gefunden wurden, welche viel zu hoch gelegen sind. Bei der Bestimmung des fünften Punktes trat eine merkwürdige Erscheinung auf, welche die früher gefundenen Abweichungen plötzlich erklärte. Nachdem der Druck bei 442° bis zu 2·99 Atm. gestiegen und fünf Minuten konstant geblieben war, fing der Druck zu sinken an, anfangs langsam, dann schneller und schliesslich wieder langsam.

Als der Phosphor zwei Stunden lang auf derselben Temperatur von 422° konstant gehalten war, war der Druck auf 2·21 Atm. gesunken,

einen Wert, welcher ziemlich gut mit demjenigen übereinstimmt, welcher mit dem Präparat Nr. 2, Nr. 3 und Nr. 4 erhalten wurde.

Als der Versuch jetzt nach höheren Temperaturen fortgesetzt wurde, war das abnormale Verhalten ganz verschwunden und die beobachteten Tensionen schlossen sich, wie der zweite Teil der Kurve Nr. 78 zeigt, sehr genügend bei den Linien Nr. 69, Nr. 72 und Nr. 74 an.

Das Resultat dieser Versuche ist sehr wichtig, denn hieraus ergibt sich erstens, dass violetter Phosphor, hergestellt auf eine Weise wie Präparat Nr. 5, also durch Erhitzung von weissem Phosphor mit einer Spur Jodium ohne weitere Nachreinigung mit CS_2 immer noch kleine Quantitäten von weissem Phosphor enthält.

Zweitens muss es der Anwesenheit dieser geringen Menge von weissem Phosphor zugeschrieben werden, dass bei unserem vorläufigen Versuch, und ebenfalls bei dem hier oben beschriebenen Experimente, bei Temperaturen unter 450° zu hohe Dampfdrucke beobachtet wurden, und in der Umgebung von 450° eine Diskontinuität hervortrat.

Über 360° wandelt weisser Phosphor sich schon schnell um; die Zusammensetzung des innerlichen Gleichgewichtes des violetten Phosphors ist aber so stark verschieden von derjenigen des flüssigen und des dampfförmigen Phosphors, dass eine starke innerliche chemsiche Transformation des flüchtigen Pseudokomponenten α in den wenig flüchtigen β stattfinden muss, bevor die violette Modifikation gebildet worden ist.

Solange dieses noch nicht der Fall ist, wird das Umwandlungsprodukt zu viel von dem flüchtigen Pseudokomponenten α enthalten, und demzufolge der Dampfdruck zu hoch sein.

Unter 450° erfordert die vollständige Transformation in dem stabilen innerlichen Gleichgewichtszustand des festen Stoffes (des violetten Phosphors) viel mehr Zeit, als wir anfänglich vermuteten, so dass der Dampfdruck eines Präparates, das anfangs ein wenig weissen Phosphor enthielt, unterhalb dieser Temperatur zu hoch gefunden wurde. Zwar wurde niemals zu einer nächsten Bestimmung geschritten, bevor der Druck während 15 Minuten praktisch konstant geblieben war, aber diese Zeit stellte sich später als viel zu kurz heraus. Bei höheren Temperaturen aber ist diese Zeitdauer lang genug, um zu entscheiden, ob die Masse sich wohl oder nicht schon in innerliches Gleichgewicht gestellt hat, denn wie oben mitgeteilt wurde, fing der Druck bei 442° schon nach 5 Minuten zu sinken an, und erst nach 2 Stunden war der Druck praktisch konstant geworden und hatte den richtigen Wert bekommen. Diese Beobachtung gab die Lösung des Problems, denn jetzt war es

klar, dass die früher gefundene Diskontinuität bei etwa 450° dem zugeschrieben werden musste, dass sich das innerliche Gleichgewicht zuerst in der Umgebung dieser Temperatur mit einer solchen Geschwindigkeit einzustellen anfängt, dass sich die innerliche Transformation innerhalb weniger Minuten durch Eintreten einer Druckabnahme kundgibt.

Jolibois fand ungefähr bei derselben Temperatur eine Diskontinuität in der Aufwärmungskurve, welche mit einer Wärmeentwicklung übereinstimmte, und es ist jetzt vollkommen sicher, dass diese Unregelmässigkeit auf dieselbe Weise erklärt werden muss wie die von uns beobachtete Unregelmässigkeit in dem Druck. Über 500° ist die Geschwindigkeit der innerlichen Gleichgewichtseinstellung gross genug geworden, um innerhalb 15 Minuten eine zuverlässige Dampfspannungsbestimmung des violetten Phosphors möglich zu machen, und dem ist es dann auch zuzuschreiben, dass die Bestimmung der Dampfdrucke verschiedener Phosphorpräparate bei Temperaturen über 500°, was die Druckeinstellung betraf, keinerlei Schwierigkeiten bot.

In der Tabelle 8 ist die Temperatur und der Druck des Tripelpunktes angegeben, dessen Lage auf zwei verschiedene Wege bestimmt worden ist. Erstens ist dieser Punkt bestimmt durch graphische Extrapolation mittels der Linien, welche $T \ln p$ als Funktion von T darstellen. Auf diese Weise fanden wir **589·5°** und **43·1** Atm.

Zweitens wurde noch eine andere genauere Methode angewandt. Eins der reinsten Präparate von violettem Phosphor wurde in ein evakuiertes Röhrchen von schwer schmelzbarem Glas, etwa 2 g Phosphor enthaltend, in einem Nitratbad sehr langsam aufgewärmt, während zu gleicher Zeit mittels eines Thermoelementes die Temperatur gemessen wurde.

Der Phosphor fing bei 589·5° zu schmelzen an und war bei 591·5° total geschmolzen zu einer sehr lichtgelben beinah farblosen Flüssigkeit. Bei einem zweiten Versuch liessen wir das Bad erst langsam bis zu 589·5° steigen. welche Temperatur darauf konstant gehalten wurde. Die Schmelzung des Phosphors schritt, wenn auch sehr langsam, deutlich weiter, und nach einer halben Stunde war alles geschmolzen. Dieser Versuch wurde viele Male wiederholt, auch ausgehend von reinem weissen Phosphor und immer wurde dasselbe gefunden.

Weil bei einer Temperatur unter 589·5° auch nach längerer Zeit keine Schmelzung eintrat, wurde auch auf diese Weise für die Tripelpunktstemperatur 589·5° gefunden. Zur Berechnung des korrespondierenden Druckes können wir nun sehr gut die Linie anwenden, welche

$T \ln p$ als Funktion von T bei flüssigem violettem Phosphor darstellt, weil auch diese beinahe eine Gerade ist. Auf diese Weise findet man für $T \ln p$ bei 589·5° den Wert 3246·6, aus welchem unmittelbar der Wert für den Tripelpunktsdruck = **43·1** Atm. folgt.

Was die Genauigkeit der Dampfdrucklinie des violetten Phosphors anbelangt, sei hier mit Nachdruck betont, dass die Dampfdrucke bei Temperaturen unter 500° nicht vollständig mit innerlichen Gleichgewichtszuständen übereinstimmen werden, weil bei diesen Temperaturen die Einstellung des innerlichen Gleichgewichts noch zu langsam stattfindet. In Zusammenhang mit diesem Umstand konnte das Gleichgewicht von violettem $P \rightleftarrows$ Dampf unter 400° nur von niedrigeren Temperaturen ab genähert werden, weil von höheren nach niedrigeren Temperaturen die Gleichgewichtseinstellung hier viel zu viel Zeit in Anspruch nahm. Die Kondensation verläuft im allgemeinen langsamer als die Verdampfung, und hier, wo der Dampfphase wahrscheinlich eine viel einfachere Zusammensetzung zukommt als der festen, ist der Unterschied zwischen Kondensations- und Verdampfungsgeschwindigkeit sehr gross.

Dieses hat leider zur Folge, dass man im ungewissen ist bezüglich der Grösse der Genauigkeit der Bestimmungen unter 500°. Beträchtlich kann dieser Fehler jedoch nicht sein, weil die Präparate von verschiedenen Herstellungstemperaturen Dampfdrucklinien liefern, welche unter 500° (die niedrigsten Punkte ausgenommen) nur ziemlich wenig voneinander abweichen.

13. Eine besondere Bestätigung der Theorie der Allotropie.

Die Theorie der Allotropie sagt, dass jede Phase eines allotropen Stoffs die Erscheinung von Molekularallotropie zeigt, und so musste nach dieser Theorie der violette Phosphor ein Zustand von innerlichem Gleichgewicht sein, welcher im allgemeinen abhängig von Temperatur und Druck sein wird.

Zur Prüfung wurde nun folgendes Experiment angestellt:

Es wurde versucht, durch rasche, teilweise Verdampfung im Vakuum die mehr flüchtige Pseudokomponente auszutreiben bei einer Temperatur, wobei das innerliche Gleichgewicht sich nur sehr langsam einstellt und die Bildung des mehr flüchtigen aus den weniger flüchtigen Pseudokomponenten also mit sehr geringer Geschwindigkeit stattfindet.

Wenn dieser Versuch gelang, würde ein Stoff erhalten werden mit einem beträchtlich kleineren Dampfdruck als den normalen. Zu diesem Zweck wurde ein Teil des Präparates Nr. 4, welches die Dampf-

druckkurve Nr. 74 (Fig. 9) gab, in einem Glasrohr während 2 Stunden in dem hohen Vakuum der Gaedepumpe auf 360° erhitzt, wobei sich auf der kälteren Wand des herausragenden Teiles flüssiger weisser Phosphor kondensierte. Nach langsamer Abkühlung wurde das Rohr in der Mitte durchgeschnitten, so dass der violette Phosphor von dem weissen getrennt war. Jetzt wurde, ohne jede weitere Behandlung, ein neuer Druckindikator, Nr. 75, mit dem so erhaltenen Präparat Nr. 4a gefüllt und der Dampfdruck bestimmt. Hierbei stellte sich in der Tat heraus, dass der Dampfdruck dieses Präparates viel zu niedrig war, wie die Kurve Nr. 75 in Fig. 9 und folgende Tabelle 10 zeigt.

Tabelle 10.

Präparat Nr. 4a. Druckindikator Nr. 75.

Temperatur	Druck in Atm.
309°	0·04
346	0·06
385·5	0·13
413·5	0·24
444	0·64
473	2·39 — steigend!

Diese Bestimmungen konnten aber nicht weiter als bis zu 473° fortgesetzt werden, weil bei dieser Temperatur infolge von fortwährendem Ansteigen des Druckes eine Druckmessung nicht mehr möglich war.

Auch dieses letzte Resultat war vollkommen in Übereinstimmung mit der Erwartung, weil die Einstellung des innerlichen Gleichgewichts bei 473° schon recht gut merkbar ist. Nun hätten wir natürlich die Dampfdruckbestimmung bei 473° fortsetzen können, bis die Dampfdruckkurve des Präparates Nr. 4, Linie Nr. 74 erreicht war, doch in diesem Falle hätten wir den Versuch viele Stunden fortsetzen müssen, was allerlei Schwierigkeiten bot.

Um rascher zu unserem Ziel zu gelangen, wurde der Versuch beendet und der Inhalt des Druckindikators mit 0·1 % Jodium während 5 Stunden auf 410° erhitzt, und nachher wieder der bekannten Nachreinigung unterworfen. Von diesem Präparat Nr. 4b wurde nun noch einmal der Dampfdruck bestimmt mit dem Druckindikator Nr. 77, wobei die Werte gefunden wurden, die in Tabelle 11 mitgeteilt sind, und welche eine Kurve bilden, welche bis 450° vollkommen mit der Linie Nr. 74 übereinstimmte[1]).

[1]) Es muss hier betont werden, dass, wenn Jod dem festen violetten Phosphor zugefügt wird, nur eine oberflächliche innerliche Gleichgewichtseinstellung er-

Tabelle 11.

Präparat Nr. 4b. Druckindikator Nr. 77.

Temperatur	Druck in Atm.
291°	0·06
328·5	0·12
366	0·24
405·5	0·76
433·5	1·50
448	1·98

Mit diesem Experiment ist also aufs deutlichste gezeigt, dass wir es hier bei dem violetten Phosphor mit einem innerlichen Gleichgewicht zwischen mindestens zwei Pseudokomponenten zu tun haben, welche in Flüchtigkeit stark voneinander verschieden sind.

Die kleinen Unterschiede zwischen den verschiedenen Dampfdrucklinien des violetten Phosphors unter 500° lassen sich in diesem Lichte durch eine verschiedene Entfernung dieser Präparate vom innerlichen Gleichgewichtszustand erklären.

14. Theoretischer Teil II.

Dampfdruckformel des violetten Phosphors.

Wenn wir aus dem beobachteten Dampfdrucke von festem, violettem Phosphor die Werte von $T \ln p$ berechnen, dann bekommen wir folgendes:

Tabelle 12.

Präparat Nr. 2.

t	T	P	$T \ln P$
290°	563°	0·05 Atm.	— 1686·6
308·5	581·5	0·09 „	— 1400·2
328	601	0·15 „	— 1140·2
346	619	0·25 „	— 858·1
365	638	0·39 „	— 600·7

reicht werden kann. Bestimmt man von dem so behandelten Stoff den Dampfdruck, so kann der Fall eintreten, dass der Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur von der richtigen Kurve abweicht, weil die anwesende Menge der meist flüchtigen Pseudokomponente unzureichend geworden ist, und die innerliche Umwandlungsgeschwindigkeit nicht gross genug ist, die mangelnde Quantität rechtzeitig auszufüllen. Dieser Fall tat sich zeitweilig bei dem obengenannten Versuch in dem Temperaturtrajekt 450 bis 500° hervor. Es wurden bei diesen Temperaturen nämlich ein wenig zu niedrige Drucke beobachtet, doch hielten wir die Temperatur eine halbe Stunde konstant, dann trat wieder eine Steigung des Druckes ein.

Tabelle 12 (Fortsetzung).

t	T	P	$T \ln P$
384·5	657·5	0·60 Atm.	— 335·8
410	683	1·02 „	+ 13·5
429	702	1·54 „	+ 303·1
444·5	717·5	2·16 „	+ 552·5
456	729	2·82 „	+ 755·7

Tabelle 13.

Präparat Nr. 3.

t	T	P	$T \ln P$
308·5°	581·5°	0·08 Atm.	— 1468·7
346	619	0·17 „	— 1096·8
375·5	648·5	0·40 „	— 594·2
394·5	667·5	0·65 „	— 287·5
418	691	1·12 „	+ 78·3
448·5	721·5	2·23 „	+ 578·6
457·5	730·5	2·89 „	+ 775·2
461·5	734·5	3·17 „	+ 847·4
474·5	747·5	4·19 „	+ 1070·9

Tabelle 14.

Präparat Nr. 4.

t	T	P	$T \ln P$
308·5°	581·5°	0·07 Atm.	— 1543·1
346	619	0·13 „	— 1263·1
379·5	652·5	0·35 „	— 685·13
408·5	681·5	0·79 „	— 160·67
433·5	706·5	1·49 „	+ 281·79
450·5	723·5	2·30 „	+ 587·64
463·5	736·5	3·18 „	+ 852·20
472·5	745·5	3·88 „	+ 1011·0
486·5	759·5	5·46 „	+ 1289·5

Tabelle 15.

Präparat Nr. 1.

t	T	P	$T \ln P$
505°	778°	8·67 Atm.	1680·4
515	788	10·43 „	1847·6
522·5	795·5	11·61 „	1950·4
561	834	24·3 „	2661·3
578	851	34·35 „	3009·6
581	854	36·49 „	3071·8
587·5	869·5	41·77 „	3211·5
588	861	42·10 „	3220·1
589	862	42·5 „	3232·1
589·5	862·5	43·1 „	3246·6

Wenn wir jetzt wieder $T \ln p$ als Funktion von T graphisch darstellen, so bekommen wir das Resultat, welches in Fig. 11 angegeben ist. Die Werte für $T \ln p$ bei den Präparaten Nr. 4 und Nr. 1 liegen, ausgenommen die zwei niedrigsten, ohne Zweifel auf einer Geraden. Dass dieses mit den zwei niedrigsten nicht der Fall ist, ist natürlich der Ungenauigkeit des Experiments zuzuschreiben.

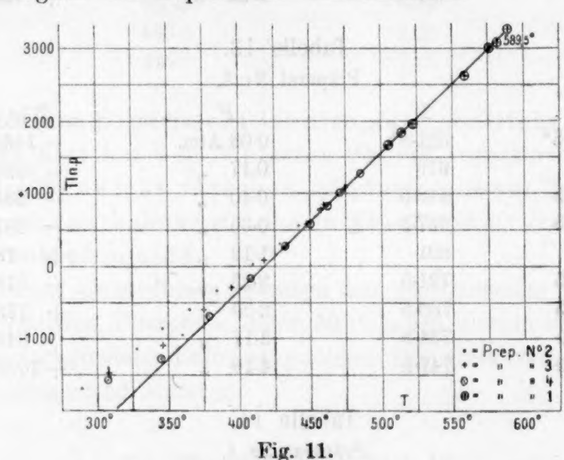


Fig. 11.

Diese Ungenauigkeit kann dadurch verursacht sein, dass bei der Erhitzung des Phosphors in der Glasfeder, während diese mit der Gaedepumpe evakuiert wurde, eine kleine Menge von weissem Phosphor auf die Wände der Glasfeder kondensiert ist, welches besonders bei den niedrigen Temperaturen, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit des weissen Phosphors noch sehr gering ist, zu hohe Drucke veranlasst.

Es gibt aber noch eine andere Erklärung, welche wahrscheinlicher ist. Das Präparat Nr. 4 hat sich vermutlich bei der Herstellungstemperatur noch nicht vollkommen in innerliches Gleichgewicht gestellt und enthält infolgedessen etwas zu viel von dem flüchtigsten Pseudokomponenten. Dieser Überschuss an dem flüchtigsten Pseudokomponenten verursacht bei den Temperaturen, wo die innerliche Gleichgewichtseinstellung am langsamsten verläuft, den grössten Fehler und aus diesem Grunde sind die Abweichungen bei den niedrigsten Temperaturen vermutlich am grössten.

Von diesem Standpunkte aus betrachtet, können auch die viel grösseren Abweichungen, welche die Präparate Nr. 2 und Nr. 3 bei niedrigen Temperaturen liefern, auf plausible Weise erklärt werden. Das Präparat Nr. 4, welches bei der höchsten Temperatur hergestellt worden ist, hat sich bei dieser Temperatur in innerliches Gleichgewicht

gestellt, während dieses bei dem Präparat Nr. 2 und Nr. 3 vermutlich nicht in dem Masse der Fall war.

Aus unseren Untersuchungen bezüglich des Dampfdruckes des festen violetten Phosphors ergibt sich also, dass $T \ln p$ als Funktion von T dargestellt, eine Gerade liefert, welches aussagt, dass die Grösse Q in der Gleichung:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

wie eine Konstante betrachtet werden kann, so dass wir bei Integration bekommen:

$$\ln p = -\frac{Q}{RT} + C,$$

oder:

$$T \ln p = -\frac{Q}{R} + CT.$$

Gerade wie wir es bei dem flüssigen violetten Phosphor machten, können wir also auch hier wieder die Konstante C graphisch finden, weil diese durch die Tangente des Winkels α gegeben wird, welche die Kurve $T \ln p$ als Funktion von T mit der Temperaturachse bildet:

$$C = \frac{T_2 \ln p_2 - T_1 \ln p_1}{T_2 - T_1} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Bei $T = 343{\cdot}5 + 273$ ist $T_1 \ln p_1 = -1400$ und bei $T_2 = 589{\cdot}5 + 273$ ist $T_2 \ln p_2 = 3246{\cdot}6$, sodass $C = \mathbf{18{\cdot}889}$.

Berechnen wir mit diesem Wert von C die Grösse $\frac{Q}{R}$ für verschiedene Temperaturen mittels der Tabellen 14 und 15, so bekommen wir folgendes:

Tabelle 16.

Temperatur	$\frac{Q}{R}$	Temperatur	$\frac{Q}{R}$
308·5°	12527	515°	13037
346	12958	522·5	13076
379·5	13010	(561)	(13092)
408·5	13034	578	13065
433·5	13065	581	13060
450·5	13079	587·5	13043
463·5	13060	588	13044
472·5	13071	589	13051
486·4	13057	589·5	13046
505	13006	Mittel	13050

Vernachlässigen wir nun die zwei ersten Werte, weil diese sich, wie die graphische Darstellung zeigt, auf Messungen beziehen, welche

ohne jeden Zweifel einen viel grösseren Fehler enthalten als die übrigen und schliessen wir auch die Bestimmung bei 561° aus, weil diese nicht mit der gewünschten Genauigkeit ausgeführt worden ist, so bekommt man für den mittleren Wert für $\frac{Q}{R} = 13050$.

Weil jetzt C und $\frac{Q}{R}$ bekannt sind, können wir für die Temperaturen, bei denen die Präparate Nr. 1 und Nr. 4 studiert worden sind, die Drucke berechnen. Das Resultat dieser Berechnungen ist in der Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17.

Temperatur	Beobachteter Dampfdruck	Berechneter Dampfdruck
308·5°	0·07 Atm.	0·03 Atm.
346	0·13 „	0·11 „
379·5°	0·35 „	0·33 „
408·5	0·79 „	0·77 „
433·5	1·49 „	1·52 „
450·5	2·30 „	2·34 „
463·5	3·18 „	3·22 „
472·5	3·88 „	3·99 „
486·5	5·46 „	5·51 „
505	8·67 „	8·29 „
515	10·43 „	10·26 „
522·5	11·61 „	11·98 „
561	(24·2 „)	25·5 „
578	34·35 „	34·95 „
581	36·49 „	36·90 „
587·5	41·77 „	41·38 „
588	42·10 „	41·77 „
589	42·6 „	42·5 „
589·5	43·1 „	42·9 „

15. Sublimationswärme, Schmelzwärme und Verdampfungswärme des violetten Phosphors im Lichte der Theorie der Allotropie.

Aus den hier ausgeführten Berechnungen lassen sich jetzt höchst interessante Schlüsse ziehen.

Aus der Dampfdrucklinie des violetten Phosphors haben wir $\frac{Q}{R} = 13050$ gefunden. Hieraus folgt für die molekulare Sublimationswärme des violetten Phosphors der extrem hohe Wert:

$$\underline{Q_{S_v G} = 25{\cdot}839 \text{ kg/Kal.}}$$

Aus der Gleichung (10):

$$Q_T = Q_0 + aT,$$

wo: $$a = -7{\cdot}106,$$

findet man für die molekulare Verdampfungswärme des flüssigen Phosphors bei der Tripelpunktstemperatur:

$$Q_{LG} = 10{\cdot}221 \text{ kg/Kal.}$$

Aus diesen beiden Grössen folgt dann für die molekulare Schmelzwärme:

$$Q_{SL} = 15{\cdot}618 \text{ kg/Kal.}$$

Nun ist nach der Theorie der Allotropie die Verdampfung und die Schmelzung mit einer chemischen Reaktion zwischen den Pseudokomponenten verbunden, und je mehr die koexistierenden Phasen in Zusammensetzung voneinander verschieden sind, desto grösser wird bei dem Übergang der einen Phase in die andere die chemische Transformation sein. Hieraus folgt, dass die Sublimationswärme, die Verdampfungswärme der Flüssigkeit und die Schmelzwärme zu einem grösseren Teil aus einer chemischen Wärme bestehen wird, je mehr die koexistierenden Phasen in Zusammensetzung voneinander verschieden sind.

Die hier oben genannten Wärmegrössen sind nun in dieser Hinsicht von grösserer Bedeutung, weil sie diese Schlüsse der Theorie der Allotropie aufs deutlichste bestätigen.

Nach dieser Theorie ist nämlich aus der T, x-Figur zu schliessen, dass die Differenz in Zusammensetzung zwischen festem, violettem Phosphor und Dampf am grössten und diejenige zwischen flüssigem Phosphor und Dampf am kleinsten ist, was auch mit der Farbe der Phasen übereinstimmt; die Dampfphase ist farblos, und die flüssige Phase ist es beinahe. Die Verdampfung des festen violetten Phosphors und das Schmelzen dieser Phase werden also Prozesse sein, welche mit einer starken chemischen Umsetzung verbunden sind, während diese Umsetzung bei der Verdampfung des flüssigen Phosphors vermutlich viel geringer sein wird.

Die gefundenen Werte für die drei genannten Wärmegrössen bestätigen diese Betrachtungen vollständig, und die extrem hohen Werte für die molekulare Sublimationswärme und für die molekulare Schmelzwärme beweisen, dass diese Wärmetönung grösstenteils eine chemische Wärme ist. Die Sublimationswärme des violetten Phosphors ist so gross, dass sie sogar von der Grössenordnung der Sublimationswärme von NH_4Cl ist, welche 37·9 kg/Kal. beträgt und in welcher Zahl die Dissociationswärme enthalten ist.

Für die Energiedifferenz zwischen weissem und violettem Phosphor hat man pro Grammation folgendes gefunden:

$$P_{\text{weiss}} \rightarrow P_{\text{violett}} + 4{\cdot}4 \text{ Kal.}^{1)}$$

Nehmen wir einen Augenblick an, dass, was ohne Zweifel nicht weit von der Wahrheit entfernt ist, diese Wärmetönung ganz aus einer chemischen Wärme besteht, und setzen wir weiter voraus, dass diese zwei Phasen in Zusammensetzung beinahe ebensoviel voneinander verschieden sind als der violette Phosphor und sein Dampf, dann würde also in der molekularen Sublimationswärme eine chemische Wärme von etwa $4 \times 4{\cdot}4$ kg/Kal. enthalten sein. Ziehen wir diese Zahl von der molekularen Sublimationswärme ab, dann restiert also für die physische Wärme $25{\cdot}8 - 17{\cdot}6 = 8{\cdot}2$ kg/Kal.

Dieses ist eine Wärmetönung, welcher die Sublimationswärme anderer vergleichbarer Stoffe, in welchen ebenfalls eine chemische Wärme, doch eine beträchtlich kleinere enthalten ist, viel näher kommt.

So beträgt die molekulare Sublimationswärme von SO_3 z. B. 11·79 kg/Kal.[2]).

Die Differenz in Zusammensetzung zwischen violettem Phosphor und der koexistierenden, farblosen, flüssigen Phase ist ohne Zweifel bedeutend kleiner als die zwischen violettem Phosphor und seinem Dampf. Dieses folgt ebenfalls aus der molekularen Schmelzwärme, für welche wir, wie oben schon mitgeteilt, 15·618 kg/Kal. berechneten.

16. Benennung des unären, stabilen, festen Zustandes des Phosphors und die Natur des rotgefärbten Phosphors.

Der sogenannte rote Phosphor hat, wie von verschiedenen Forschern gefunden worden ist, einen höheren Dampfdruck als der violette.

Nun haben wir gefunden, dass dieser höhere Druck entweder von der Anwesenheit von weissem Phosphor herrührt, oder dem Umstand zugeschrieben werden muss, dass die Masse sich nicht in innerlichem Gleichgewicht befindet. — Weiter hat sich herausgestellt, dass der vermeintliche Umwandlungspunkt nicht besteht, und dass es also nur eine stabile feste Modifikation des Phosphors gibt.

Es stellt sich jetzt die Frage, mit welchem Namen diese Modifikation angedeutet werden soll.

In nicht sehr fein kristallisiertem Zustande ist die Farbe dieser stabilen festen Modifikation violett. Zerreibt man aber diesen Stoff, so

---

[1]) Giran. Ann. Chem. Phys. [7] **30**, 203 (1903).

[2]) Compt. rend. **90**, 1511 (1880).

wird die Farbe dunkelrot, und je grösser die Feinheit ist, je lichter wird die Farbe. Bei derselben Herstellungsweise wurden oft Präparate mit verschiedener Farbe, auch rot, bekommen, welches aber allein einer Verschiedenheit in der Feinheit zugeschrieben werden musste, denn jedesmal stellte sich heraus, dass, obwohl die Farbe verschieden war, die Präparate denselben Dampfdruck zeigten und dasselbe spezifische Gewicht besassen.

Auf Grund dieses Umstandes liegt es auf der Hand, die feste stabile Modifikation des Phosphors mit dem Namen violetter Phosphor anzugeben.

Die Herren Cohen und Olie[1]) meinten, dass der violette Phosphor ein einheitlicher Stoff war und dass der rote Phosphor betrachtet werden musste wie eine Lösung von weissem in violettem Phosphor, dessen Zusammensetzung mit der Temperatur variiert. — Mit anderen Worten, sie meinten, dass nicht der violette, sondern der rote Phosphor ein Zustand von innerlichem Gleichgewicht war.

Jetzt ist es vollkommen einleuchtend, dass diese Auffassung nicht richtig ist, und dass die violette Modifikation des Phosphors, d. h. die unäre stabile Form des Phosphors, ebenso wie die unäre metastabile Form, der weisse Phosphor, ein Zustand von innerlichem Gleichgewicht ist, und dass dasjenige, was man unter rotem Phosphor versteht, ein Zustand ist, welcher zwar in Zusammensetzung zwischen weissem und violettem Phosphor gelegen ist, aber sich niemals in innerlichem Gleichgewicht befinden kann.

Der sogenannte rote Phosphor ist also ein metastabiler Zwischenzustand, ein Gemisch verschiedener Mischkristalle. Der rote Phosphor ist also keine Modifikation des Phosphors, denn eine Modifikation ist ein Aggregatzustand, welcher sich in innerlichem Gleichgewicht befinden kann, und sich also unär zu verhalten vermag.

Man kann sich auch so ausdrücken: der rote Phosphor gehört nicht dem unären System des Phosphors, sondern dem Pseudosystem an, wie wir in einem folgenden Kapitel besprechen werden.

Dass der Phosphor, mit welchem die Herren Cohen und Olie arbeiteten, kein innerlicher Gleichgewichtszustand war, hat Smits[2]) schon früher gezeigt, indem er darauf hinwies, dass aus ihren Versuchen folgt, dass, wenn roter Phosphor von höheren auf niedrigere Tempe-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 1 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 367 (1911).

raturen gebracht wurde, das spezifische Gewicht im allgemeinen nicht zurückging, während nach ihnen der Gleichgewichtszustand bei niedriger Temperatur mit einem kleineren spezifischen Gewicht übereinstimmen würde.

Weil der rote Phosphor also keine Modifikation ist, haben wir uns vorgenommen, nicht von rotem Phosphor, sondern von rotgefärbtem Phosphor zu sprechen.

Bekanntlich hat Jolibois, wie Fig. 12 zeigt, für rotgefärbten und pyromorphen (violetten) Phosphor zwei verschiedene Dampfdruckkurven gefunden, welche einander bei Extrapolation, bei etwa 400° schneiden

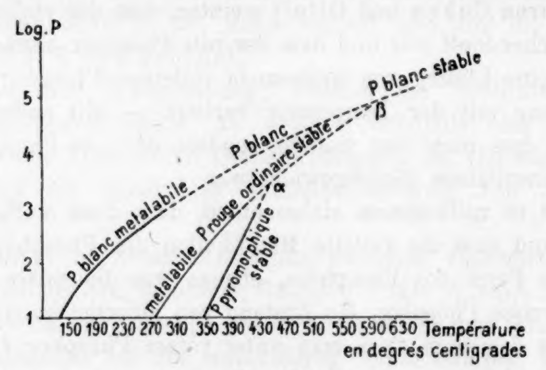


Fig. 12.

würden. Es leuchtet jetzt ein, dass dieses fehlerhafte Resultat dem zugeschrieben werden muss, dass er bei jeder Druckablesung die Temperatur nicht lange genug konstant gehalten hat, sonst hätte er, besonders bei höheren Temperaturen, den Druck des rotgefärbten Phosphors sinken sehen.

Troost und Hautefeuille haben aus demselben Grunde Dampfdrucke von nicht-innerlichen Gleichgewichtszuständen gemessen.

17. Die schematische P, T-Darstellung des Phosphorsystems.

Wenn wir die P, T-Darstellung des Phosphorsystems schematisch angeben wollen, so müssen wir vollständigkeitshalber auch noch dem von Bridgman[1]) entdeckten Umwandlungspunkt des weissen Phosphors Rechnung tragen.

Ziehen wir dieses in Betracht, so wird die schematische P, T-Figur, wie sie in Fig. 13 angegeben worden ist.

Diese Figur ist ohne weiteres verständlich.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1344 (1914).

Die Theorie der Allotropie sagt indessen, dass diese P, T-Figur eine P, T-Projektion einer Raumdarstellung ist, weil die verschiedenen Phasen eine verschiedene Zusammensetzung besitzen.

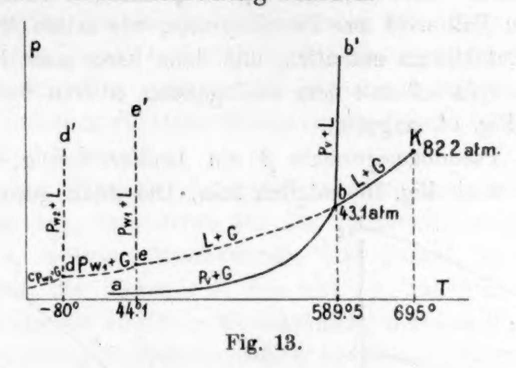


Fig. 13.

18. Die T, x-Figur des Phosphorsystems.

Bekanntlich wurde das Pseudosystem des Phosphors anfangs binär gedacht[1]).

Die erste Pseudokomponente, ausschliesslich α-Molekülarten enthaltend, sollte weiss gefärbt sein und einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, d. h. unterhalb 44°, und die zweite Pseudokomponente, nur aus Molekülarten β bestehend, sollte dunkelviolett sein, und erst bei sehr hoher Temperatur, nämlich oberhalb 590°, schmelzen; weiter sollte die zweite Pseudokomponente β bei derselben Temperatur viel weniger flüchtig und auch viel weniger reaktionsfähig sein, als die erste α.

Das Pseudosystem des Phosphors ist aber viel verwickelter, es enthält wahrscheinlich vier oder fünf verschiedene Molekülarten[2]). Zwei dieser Molekülarten, P_2 und P_1, treten aber erst bei höheren Temperaturen auf, und so ist es begreiflich, dass sich sehr viel schon rationell erklären lässt, wenn man zwei Molekülarten voraussetzt. — So wird uns der Zusammenhang zwischen weissem und violettem Phosphor, welcher doch ohne Zweifel hier zu den wichtigsten Punkten gehört, bei pseudobinärer Auffassung, der Hauptsache nach, vollkommen klar.

Nun weist der Unterschied in den Eigenschaften zwischen dem weissen und dem violetten Phosphor in bezug auf Flüchtigkeit und Schmelzpunkt mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass es sich hier um Molekülarten handelt, welche sich in der Grösse voneinander unterscheiden. Es handelt sich hier also vermutlich um die Erscheinung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 367 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 621 (1914).

Association, und der violette Phosphor wird der Hauptsache nach sich darin von dem weissen unterscheiden, dass er eine viel grössere Anzahl associierte Moleküle enthält[1]).

In diesem Fall wird das Pseudosystem, wie schon früher[2]) betont wurde, kein Eutektikum enthalten, und dann kann man die T, x-Figur unter dem Dampfdruck mit dem einliegenden, unären System schematisch, wie in Fig. 14, angeben.

War die Pseudokomponente β ein Isomer von α, dann würde neben Fig. 14 auch Fig. 15 möglich sein. Die dünn gezogenen Linien

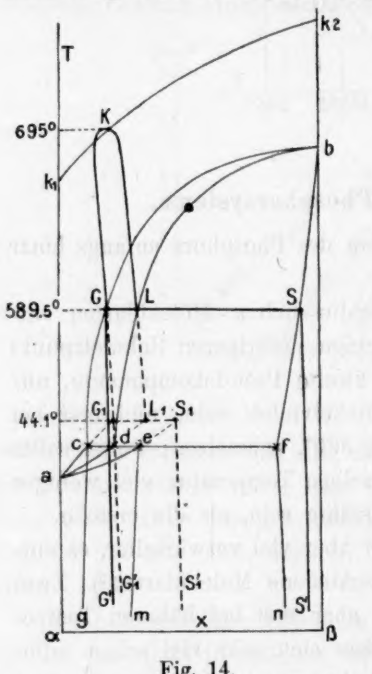


Fig. 14.

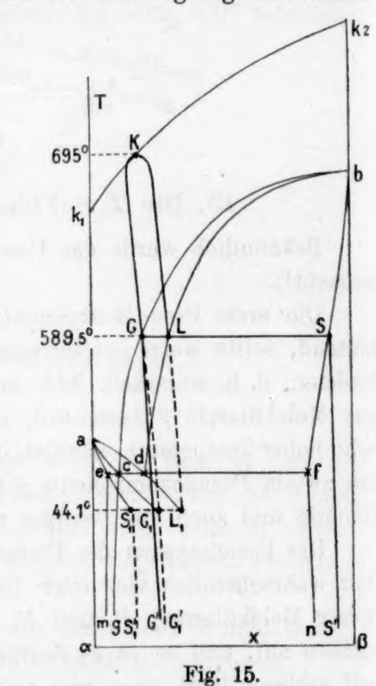


Fig. 15.

beziehen sich auf das Pseudosystem, während die stärker gezogenen und punktierten Linien das unäre System betreffen.

Betrachten wir Fig. 14 etwas näher: a und b sind die Schmelztemperaturen von α und β unter dem Dampfdruck; k_1 und k_2 sind die kritischen Temperaturen von α und β. Von den zwei Punkten a und b

[1]) Früher meinten Smits und de Leeuw auf Isomerie schliessen zu müssen n. l. auf Grund der Schmelzpunkterhöhung des weissen Phosphors bei rascher Abkühlung. Diese Erscheinung steht aber höchstwahrscheinlich mit dem Vorhandensein einer dritten Molekülart in Zusammenhang, und dann gibt es keine Erscheinung, welche für Isomerie spricht.

[2]) Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 250 (1913).

gehen zwei Dreiphasenstreifen aus. So fängt bei a der Dreiphasenstreifen für weisse Mischkristalle, Flüssigkeit und Dampf an, welcher mit den Linien aeS_1, adL_1 und acG_1 angedeutet ist. In b fängt der Dreiphasenstreifen für violette Mischkristalle, Flüssigkeit und Dampf an, welcher mit den Linien bsf, bLd und bGc angegeben ist. Wo diese zwei Dreiphasenstreifen einander schneiden, tritt ein Vierphasengleichgewicht auf, zwischen violettem Mischkristalle f, weissem Mischkristalle e, Flüssigkeit d und Dampf c.

Von diesem Vierphasengleichgewicht gehen noch zwei andere Dreiphasenstreifen aus, eine dritte für die Koexistenz zwischen violettem Mischkristalle, weissem Mischkristalle und Dampf, in der Figur angegeben durch die Linien fn, em und cg, und eine vierte für die Koexistenz zwischen violettem Mischkristalle, weissem Mischkristalle und Flüssigkeit, welcher Dreiphasenstreifen in unserer Figur einfachshalber aber nicht angegeben worden ist.

Auf der Faltenpunktkurve oder kritischen Kurve liegt der kritische Punkt des unären Systems, d. h. der kritische Punkt des Systems, in welchem die Molekülarten α und β miteinander in innerlichem Gleichgewicht sind. Dieser Punkt ist angegeben durch k und liegt bei 695°. Von k aus gehen jetzt zwei Linien, welche die Koexistenz zwischen flüssigem Phosphor und seinem koexistierenden Dampf angeben für den Fall, dass in beiden Phasen innerliches Gleichgewicht herrscht. Diese Linien sind stark gezogen und gehen in k kontinuierlich ineinander über.

Wo dieser Zweiphasenstreifen dem Dreiphasenstreifen des Pseudosystems begegnet, tritt eine neue Phase, nämlich der violette Phosphor auf. Dieses findet bei der Tripelpunktstemperatur des violetten Phosphors 589·5° statt.

L und G stellen die flüssige Phase und die koexistierende Dampfphase vor, welche sich in innerlichem Gleichgewicht befinden. Beide Phasen liegen aber gleichzeitig auf dem Dreiphasenstreifen für violette Mischkristalle, Flüssigkeit und Dampf, d. h. die zwei Phasen L und G können mit der violetten Mischkristallphase S koexistieren. Hieraus folgt, dass, wenn man dem Zweiphasengleichgewicht $L + G$ Wärme entzieht, bei konstanter Temperatur, wenn Verzögerungen ausbleiben, die violette Phase S sich absetzen wird, welche dann ebenfalls in innerlichem Gleichgewicht verkehrt.

Von der Dreiphasentemperaturlinie GLS geht nach niedrigerer Temperatur ein Zweiphasenstreifen für violette Mischkristalle und Dampf aus, angegeben durch die zwei stark gezogenen Linien SS' und GG'.

Hieraus folgt, dass, wenn die Wärmeentziehung bei der Tripelpunkttemperatur so lange angedauert hat, dass die Flüssigkeit L ganz verschwunden ist, bei niederer Wärmeentziehung das innerliche Gleichgewicht des violetten Phosphors sich der Linie $S\,S'$ entlang bewegt, während dasjenige des mit dem violetten Phosphor koexistierenden Dampfes sich längs der Linie $G\,G'$ fortsetzt.

Bleibt die Erstarrung bei der Tripelpunkttemperatur des violetten Phosphors aus und trat auch bei niedrigeren Temperaturen keine spontane Bildung des violetten Phosphors auf, so würden wir den Zweiphasenstreifen für Flüssigkeit und Dampf, welcher hier mit den punktierten Linien $L\,L_1$ und $G\,G_1$ angegeben ist, verfolgen können, bis er dem Dreiphasenstreifen für weisse Mischkristalle, Flüssigkeit und Dampf begegnete. Dieses ist der Fall bei G_1 und L_1 der Tripelpunkttemperatur des weissen Phosphors. Bei dieser Temperatur bildet sich also bei Wärmeentziehung die weisse Mischkristallphase S_1 oder der weisse Phosphor, welcher sich ebenso wie L_1 und G_1 in innerlichem Gleichgewicht befindet. Unterhalb dieser Temperatur tritt wieder ein Zweiphasengleichgewicht auf zwischen weissem Phosphor und Dampf, beide in innerlichem Gleichgewicht, welcher Zustand durch die Linien $S_1\,S_1'$ und $G_1\,G_1'$ angedeutet ist.

Das Verhalten des Phosphors ist hiermit noch nicht vollständig wiedergegeben, denn wie schon mitgeteilt wurde, fand Bridgman, dass der weisse Phosphor bei -80^0 einen Umwandlungspunkt erreicht. Dieser Umstand hängt unserer Meinung nach mit dem Vorkommen dreier verschiedener Molekülarten zusammen und kann von diesem Standpunkt aus denn auch allein in einer ternären T, x-Figur angegeben werden, was hier aber weggelassen ist, weil der Umwandlungspunkt von weissem Phosphor in dieser Abhandlung von untergeordneter Bedeutung ist.

19. Erklärungen mittels der entworfenen T, x-Figur.

Diese T, x-Figur kann nun verschiedenes erklären. Erstens den Unterschied in der Farbe der verschiedenen Phasen des Phosphors, zweitens den Unterschied in dem Dampfdruck zwischen weissem und violettem Phosphor.

Drittens die extrem hohe Sublimationswärme des violetten Phosphors und die grosse Schmelzwärme dieser Modifikation.

Weiter wird der Zusammenhang der zwei Modifikationen, der weisse und der violette Phosphor, klargelegt, und dabei lässt sich noch erwähnen, dass sich mittels dieser Figur, wie einer von uns schon früher

zeigte[1]), das Gesetz der Umwandlungsstufen Ostwalds bezüglich des Phosphorsystems aufs einfachste erklären lässt.

In Übereinstimmung mit der Annahme, dass die Pseudokomponente β ein Polymer von α ist, verschieben sich hier alle Linien, welche innerliche Gleichgewichte angeben, bei höheren Temperaturen nach der Seite der Komponente α, und dieses ermöglicht uns wieder, eine andere Erscheinung zu erklären, den Schmelzpunkt des violetten Phosphors betreffend.

Chapman[2]) gibt für den Schmelzpunkt 630°, Stock[3]) und Gomolka[4]) dagegen fanden 600 bis 610°, während Stock und Stamm später fanden, dass der Schmelzpunkt bei sehr langsamer Erhitzung auf 597° gefunden wird.

Auch wir fanden den Schmelzpunkt (Tripelpunkttemperatur) des violetten Phosphors bei sehr langsamer Steigerung des Nitratbades viel niedriger als bei schnellerer Erhitzung. Die höchste Temperatur, welche wir bei rascher Erhitzung fanden, war 610°, und unsere Bestimmungen in einem Bad konstanter Temperatur gaben 589·5°, welcher Wert sich ebenfalls aus den Dampfdrucklinien ergab.

Die Resultate von Stock und Stamm und von uns stimmen also darin vollkommen überein, dass der Schmelzpunkt des violetten Phosphors bei langsamer Abkühlung bedeutend niedriger gefunden wird als bei rascherer Erhitzung. Lässt man den geschmolzenen violetten Phosphor nicht aussergewöhnlich langsam erstarren, so bekommt man, wie wir fanden, eine Substanz, welche immer schon unterhalb 589·5° anfängt zu schmelzen.

Stock und Stamm sagen in ihrer interessanten Abhandlung, welche wir soeben zitierten: „Unsere Beobachtungen zeigen mit aller Deutlichkeit, dass der Schmelz- und Erstarrungsprozess nicht wie bei einheitlichen Substanzen, sondern wie bei Lösungen verläuft."

Diesem Schluss können wir auf Grund unserer Versuche vollkommen beistimmen, möchten aber hinzufügen, dass diese Erscheinung wieder eine Stütze unserer Auffassung ist. Denn dieses Verhalten sagt uns, dass der violette Phosphor komplex ist, wie die Theorie der Allotropie dies von jeder Phase eines allotropen Stoffes verlangt.

Der violette Phosphor ist eine Phase, welche sich langsam in innerliches Gleichgewicht stellt. Setzen wir also einen Augenblick voraus,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 385 (1913).
[2]) Proc. Chem. Soc. **15**, 102 (1902).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4510 (1910).
[4]) Ber. d. d. chem Ges. **46**, 3497 (1913).

dass der violette Phosphor sich bei gewöhnlicher Temperatur in innerlichem Gleichgewicht befindet und darauf rasch in einem Bade aufgewärmt wird, so zeigt unsere Figur auf Grund des Laufes der Linie $S'S$, dass, wenn die Erwärmung derart stattfindet, dass die Gleichgewichtsverschiebung mit der Temperatur nicht gleichen Schritt hält, die Schmelzung erst oberhalb der Temperatur des Tripelpunktes eintreten kann.

Aber auch wenn wir voraussetzen, dass der violette Phosphor sich etwas unterhalb der Tripelpunkttemperatur in innerliches Gleichgewicht gestellt hat, schmolz der Phosphor bei langsamem Aufwärmen nicht unär. Die Schmelze hat ebenso wie der Dampf eine Zusammenstellung, welche stark von derjenigen des violetten Phosphors abweicht. Die Schmelzung ist also mit einer chemischen Reaktion verbunden.

Bei einer nicht genügend langsamen Wärmezufuhr kann nun die Schmelzung des violetten Phosphors infolge der geringen Geschwindigkeit obengenannter Reaktion, der Wärmezufuhr, nicht gleichen Schritt halten, und während die Temperatur etwas ansteigt, bleiben die koexistierenden festen — und flüssigen Phasen nicht in den Punkten S und L, sondern beide Phasen bewegen sich ein wenig den Linien Sb und Lb der pseudobinären Figur entlang, d. h. der Stoff zeigt einen Schmelztrajekt. Bei der Temperatur 589·5°, wo zum ersten Male Schmelzung eintrat, war die Schmelzung aber nach einer halben Stunde in der Tat vollständig.

20. Die Stelle des rotgefärbten Phosphors im pseudobinären System.

In der Technik stellt man rotgefärbten Phosphor her, indem man weissen Phosphor kurze Zeit auf 250 bis 300° erhitzt und das erhaltene Produkt nach Abkühlung mit Schwefelkohlenstoff oder Natronlauge behandelt. Im Anfang hat man also eine Flüssigkeit, nämlich flüssigen weissen Phosphor, welche auf der Linie $L_1 L$ gelegen ist, und den mit dieser Flüssigkeit koexistierenden Dampf auf der Linie $G_1 G$ gelegen.

Dieses metastabile Zweiphasengleichgewicht wandelt sich um, und das Endprodukt dieser Umwandlung würde ein anderes Zweiphasensystem sein, n. l. violetter Phosphor, gelegen auf der Linie SS', und ein mit dieser Phase koexistierender Dampf auf der Linie GG'.

Das Zweiphasensystem flüssiger Phosphor und Dampf liegt bei den hier erwähnten Temperaturen 250° bis 300° in dem Zweiphasengebiet des pseudobinären Systems für die Koexistenz von violetten Mischkristallen und Dampf.

Die Abscheidung einer festen Phase erklärt sich jetzt dadurch, dass die flüssige und die gasförmige Phase, welche stark metastabil sind,

sich plötzlich spalten in einer festen Phase und in dem koexistierenden Dampf, welche dem Pseudosystem angehören.

Gleich darauf folgt die Transformation zur Einstellung des innerichen Gleichgewichts, welche bei dem Dampf momentan stattfindet, aber bei der festen Phase äusserst langsam verläuft.

Die abgeschiedene feste Phase, welche anfangs auf der Mischkristallfläche des Pseudosystems lag, wozu auch die Linie bf gehört, wird sich also langsam transformieren in der Richtung des innerlichen Gleichgewichts, auf der Linie SS' gelegen.

Und weil die Erhitzungsperiode in der Technik nur kurze Zeit dauert, wird der Prozess unterbrochen bei einem Momente, wo noch nicht alle Flüssigkeit umgesetzt ist und die feste Phase aus Mischkristallen besteht, welche zwischen den Linien Sf und SS' gelegen sind, und deren Zusammensetzungen also verschieden sind. Es gibt Teile, welche dem stabilen, festen, innerlichen Gleichgewichtszustand, dem violetten Phosphor, auf SS' gelegen, stark genähert sind, und daneben gibt es Teile, welche ziemlich weit davon entfernt sind. — Der rotgefärbte Phosphor des Handels ist also, auch nach Extraktion mit CS_2, niemals vollkommen einheitlich und zeigt einen zu hohen Dampfdruck, welcher aber bei konstanter Temperatur fortwährend abnimmt, bis die Dampfspannungslinie des violetten Phosphors erreicht ist.

21. Die Bildung des rotgefärbten Phosphors bei rascher Abkühlung von überhitztem Phosphordampf.

Stock, Schrader und Stamm[1]) haben erhitzten Phosphordampf von verschiedenen Temperaturen rasch abgekühlt und dabei Resultate bekommen, welche wir hier kurz erwähnen wollen.

Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, dass, wenn man ein zugeschmolzenes Quarzrohr, gefüllt mit einer derartigen Quantität von weissem Phosphor, dass bei 200° alle Flüssigkeit gerade verdampft war, nach Erhitzung auf 700° an der Luft abkühlen lässt, sich flüssiger, weisser Phosphor kondensiert.

Wenn aber das Quarzrohr nach der Erhitzung zum Teil plötzlich dadurch abgeschreckt wurde, dass das eine Ende in kaltes Wasser eingeführt wurde, so bildete sich ein starker, roter Niederschlag. Bei Wiederholung dieses Versuches zwischen 450 und 1175° wurde gefunden, dass die verdichtete Masse um so mehr rotgefärbten Phosphor enthielt, je höher der Phosphordampf vorher erhitzt wurde.

Nach unseren Messungen ist der Dampfdruck von weissem Phos-

[1]) Loc. cit.

phor bei 200° ca. 0·16 Atm. Der Dampfdruck in dem Quarzrohr war also bei 200° ± 0·16 Atm., und weil der Dampf bei höheren Temperaturen ungesättigt war und das Volumen konstant war, stieg der Druck mit der Temperatur nach dem Gay-Lussacschen Gesetz. Wenn man nun die berechneten Dampfdrucke des oberhalb 200° ungesättigten Phosphordampfes als Funktion der Temperatur darstellt und ebenfalls die Dampfdruckkurve des violetten Phosphors, so findet man, dass diese beiden Kurven einander bei etwa 368° und 0·22 Atm. schneiden. Hieraus folgt, dass der Phosphordampf, welcher anfangs übersättigt war, bezüglich des violetten Phosphors, bei etwa 368° gerade gesättigt und oberhalb dieser Temperatur ungesättigt in bezug auf die violette Modifikation wurde.

Von höheren Temperaturen kommend, würde also bei langsamer Abkühlung sich erst bei 368° violetter Phosphor abscheiden können. Dieses geschieht aber nicht, weil die Kristallisationsgeschwindigkeit violetten Phosphors aus dem Dampf bei 368° nicht gross genug ist, um unter den gegebenen Umständen eine spontane Kristallisation hervorzurufen. Der Phosphordampf durchläuft die höheren Temperaturen ohne jede Abscheidung, und bei 200° kondensiert flüssiger, weisser Phosphor.

Setzen wir jetzt aber voraus, dass das Quarzrohr mit Phosphordampf zuerst auf 1000° erhitzt und darauf das eine Rohrende rasch abgekühlt wird, indem man dieses schnell in kaltes Wasser taucht, dann lässt sich berechnen, dass in diesem Augenblick in dem Quarzrohr ein Druck von 0·43 Atm. herrscht, und nun können wir untersuchen, welche Temperatur diesem Druck auf die Sublimationslinie entspricht. Man findet dann ± 388°. Also unter diesen Umständen kann die Absetzung violetten Phosphors an der Abkühlungsstelle schon bei 388° anfangen, und es wäre möglich, dass bei dieser Temperatur die Kristallisationsgeschwindigkeit des violetten Phosphors aus dem Dampf so viel grösser war, als bei 368°, dass sich jetzt spontan eine Spur von violettem Phosphor abscheidet, welche dann weiter den übersättigten Dampf impft. Es fragte sich jetzt aber, ob die Resultate Stocks c. s. vielleicht auf diese Weise erklärt werden können.

Sie schreiben: „Nach vorherigem Erhitzen auf 400° verdichtete sich der Phosphor in Gestalt ganz farbloser Tröpfchen; bei der Abkühlung von höheren Temperaturen zeigten die kondensierten Tropfen folgende Bilder: 450°: eben wahrnehmbare Gelbfärbung, 550°: sehr deutliche Gelbfärbung, 600°: einige bläulich-rote Flocken, 700°: starker, braunroter Niederschlag, der sich bei 900° so vermehrte, dass die Flüssigkeit undurchsichtig wurde und sich bei 1000, 1100 und 1175° noch weiter verstärkte.“

Als wir dieses Resultat in Zusammenhang brachten mit unserer Erfahrung, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit violetten Phosphors aus dem Dampf eben oberhalb 360° aussergewöhnlich stark mit der Temperatur zunimmt, schien es zuerst nicht unmöglich, dass die hier erwähnten, von Stock c. s. beobachteten Erscheinungen auf oben genannte Weise erklärt werden könnten.

Ein Jahr später veröffentlichten Stock und Stamm[1]) aber noch andere Versuche auf diesem Gebiet und bei diesen mühevollen Untersuchungen: „Über die Bildung des roten Phosphors aus überhitztem Phosphordampf" bekamen sie Resultate, welche uns zeigten, dass, wie Stock c. s. schon behaupteten, die genannte Erscheinung in einer chemischen Veränderung ihren Grund findet.

Bei einem der Experimente wurde eine Gasmischung von Stickstoff und Phosphordampf, in welcher der Partialdruck des Phosphors 114 mm *Hg* oder 0·15 Atm. betrug, erst durch ein Quarzrohr, dessen Temperatur auf 900° konstant gehalten wurde, und darauf durch ein Quarzrohr geleitet, das in Eiswasser gekühlt wurde. Beide Rohre waren mittels einer Kapillare aneinander geschmolzen, und die Einrichtung war so getroffen, dass die Abkühlung des Dampfes möglichst plötzlich war.

In dem durch Eiswasser gekühlten Rohr bildete sich unter diesen Umständen ein Niederschlag, welcher zu $16^1/_2$% aus rotem Phosphor bestand.

Berechnet man nun aus der Dampfdrucklinie des violetten Phosphors, bei welcher Temperatur Phosphordampf von 0·15 Atm. Druck in bezug auf violetten Phosphor übersättigt wird, so findet man **354·8°**.

Wenn man nun bedenkt, dass die soeben erwähnten Versuche von Stock, Schröder und Stamm[2]) ergaben, dass Phosphordampf, welcher bei 368° in bezug auf violetten Phosphor schon übersättigt wurde, bei langsamer Abkühlung nur weissen Phosphor bildete, dann leuchtet es ein, dass die Bildung eines roten Niederschlags bei plötzlicher Abkühlung des Phosphordampfes von 0·15 Atm., welcher Dampf erst bei 354·8° violetten Phosphor abscheiden kann, etwas Besonderem zugeschrieben werden muss[3]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3497 (1913).

[2]) Loc. cit.

[3]) Der Niederschlag ist nicht violetter Phosphor in innerlichem Gleichgewicht, doch ist dieses bei diesen Betrachtungen keine Beschwerde, weil die sich abscheidende Substanz mehr von der flüchtigen Pseudokomponente enthalten wird als violetten *P*, durch welchen Umstand die Kondensation bei noch niedrigerer Temperatur stattfindet.

Das Resultat sagt aus, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit des Phosphordampfes aus dem übersättigten Dampf bei einer bestimmten Temperatur grösser wird, wenn man den Dampf zuerst hoch erhitzt und darauf rasch bis zur genannten Temperatur abkühlt.

Dieser Einfluss spricht wohl am deutlichsten aus einem anderen Versuch von Stock und Stamm, wo sie Phosphordampf von 5 mm *Hg* durch ein 1200° heisses Rohr leiteten und dann plötzlich abkühlten, wobei sich fast reiner roter Phosphor mit einem Gehalt von höchstens 1% farblosem Phosphor niederschlug.

Phosphordampf von 5 mm *Hg* oder 0·0066 Atm. kann nach unserer Berechnung bei langsamer Abkühlung, d. h. bei innerlichem Gleichgewicht erst bei 273·6° violetten Phosphor absetzen, bei welcher Temperatur die Kristallisationsgeschwindigkeit von violettem Phosphor aus dem Dampf noch so klein ist, dass sich bei langsamer Abkühlung an der Luft kein violetter Phosphor abscheidet.

Diese Resultate zeigen also, dass bei Abschreckung hoch erhitzten Phosphordampfes, wobei das innerliche Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann, die Metastabilität des übersättigten Phosphordampfes so gross wird, dass die stabile Form sich spontan absetzt. Die Resultate der Versuche von Stock, Schröder und Stamm, wo hoch erhitzter Phosphordampf in einem zugeschmolzenen Quarzrohr plötzlich abgeschreckt wurde, schliessen sich diesem vollkommen an.

Wir sind mit Stock und Stamm vollkommen einverstanden, dass diese Erscheinung dadurch veranlasst wird, dass bei höherer Temperatur eine chemische Veränderung auftritt, welche bei der raschen Abkühlung nicht vollständig rückwärts verlaufen kann.

Stock c. s. bringt dieses in Zusammenhang mit der Spaltung der Moleküle P_4 und P_2 bei höheren Temperaturen, und stellt sich vor, dass bei dem Abschrecken folgende Reaktion stattfindet:

$$xP_2 + yP_4 \rightarrow P_{2x+4y},$$

welche Reaktion die Bildung des rotgefärbten Phosphors erklären sollte.

Diese Annahme entbehrt aber unserer Meinung nach eines rationellen Grundes.

Wir kennen drei verschiedene kristallisierte Zustände des Phosphors, dieses weist mit grosser Wahrscheinlichkeit schon auf mindestens drei Molekülarten α, β und γ hin. Das Experiment hat inzwischen bei höheren Temperaturen drei Molekülarten mit mehr oder weniger Sicherheit festgestellt, nämlich P_4, P_2 und P_1[1]), eine vierte viel weniger reak-

[1]) Preuner u. Brockmöller 81, 129 (1912).

tive und vermutlich viel kompliziertere Molekülart P_x hat noch nicht festgestellt werden können, weil sie nur in dem festen violetten Phosphor in grösseren Konzentrationen vorkommt.

Nach der Theorie der Allotropie sind die verschiedenen Molekülarten in allen Phasen des Phosphorsystems, doch in verschiedenen Konzentrationen enthalten, und bei unärem Verhalten sind diese verschiedenen Molekülarten in den verschiedenen Phasen miteinander in innerlichem Gleichgewicht. Nun können die Molekülarten P_2 und P_1 nur in äusserst geringen Quantitäten in den festen Phasen vorkommen, und daher ist es nicht unwahrscheinlich, dass es noch eine einfache fünfte Molekülart P_y gibt, welche mit P_4 und der komplizierten Molekülart P_x der Hauptsache nach, die drei festen Modifikationen des Phosphors bestimmen.

Betrachten wir jetzt noch einmal die Versuche von Stock, Schröder und Stamm, wo in einem Quarzrohr Phosphordampf erhitzt wurde, welcher bei 200° in bezug auf den flüssigen Phosphor ungesättigt wurde, aber erst bei 368° in bezug auf den violetten Phosphor.

Über 368° war also der Dampf in bezug auf die stabile Phase ungesättigt. In dieser Dampfphase herrschte bei nicht allzu raschem Temperaturwechsel ohne Zweifel innerliches Gleichgewicht.

Wenn das Quarzrohr von hoher Temperatur einfach an der Luft abkühlte, bildete sich nur ein Niederschlag von flüssigem weissem Phosphor. In diesem Falle ist die Abkühlung ziemlich langsam und infolgedessen konnte die innerliche Gleichgewichtseinstellung der Temperatur folgen. Bei 368°, wo die Dampfphase in bezug auf den violetten Phosphor übersättigt wurde, ward dieses innerliche Gleichgewicht aber metastabil. Der Dampf hätte violetten Phosphor absetzen müssen, und dabei würde das innerliche Gleichgewicht in der Dampfphase eine plötzliche Änderung erfahren haben, denn das innerliche Gleichgewicht in der mit violettem Phosphor koexistierenden Dampfphase hat eine andere Lage als dasjenige in dem übersättigten Dampfe. Jedes innerliche Gleichgewicht, auch das metastabile, liegt aber in der ζ, x-Linie in einem Minimum und besitzt also eine gewisse Stabilität.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit dieses übersättigten, doch im innerlichen Gleichgewicht sich befindenden Dampfes, ist in dem hier in Betracht kommenden Temperaturtrajekt nicht so gross, dass sich bei Abkühlung an der Luft violetter Phosphor absetzen kann. Dass dieses wohl bei plötzlicher starker Abkühlung geschieht, lässt sich nun auf folgende Weise erklären:

Wir wollen einen Augenblick voraussetzen, dass das Pseudosystem

binär ist, und dass bei einer gegebenen Temperatur und Druck, bei dem der Phosphordampf mit Bezug auf violetten Phosphor übersättigt ist, in der Fig. 16 ab die ζ, x-Linie für die verschiedenen Dampfzusammensetzungen und cd die ζ, x-Linie für eine Reihe von Mischkristallphasen darstellt. Das metastabile, innerliche Gleichgewicht des übersättigten Dampfes liegt in dem Minimum G der Dampflinie ab, und ist, obwohl metastabil in bezug auf die feste Phase, von allen homogenen, gasförmigen Systemen das stabilste.

Bei höheren Temperaturen hat das innerliche Gleichgewicht eine andere Lage, und kommt z. B. mit einer grösseren Konzentration der Pseudokomponente α überein.

Wenn wir also von höheren Temperaturen so rasch abkühlen, dass die innerliche Gleichgewichtseinstellung der Temperatur nicht folgen kann, so wird bei der Temperatur und dem Druck, für welche unsere ζ, x-Figur gilt, der Zustand nicht angegeben werden durch den Punkt G, sondern durch einen Punkt links von G, z. B. durch G'. Diese Gasphase ist nun in hohem Masse metastabil; wir können diesen Zustand doppelt metastabil nennen, denn auch wenn sie im innerlichen Gleichgewicht wäre, würde diese Gasphase metastabil sein, und jetzt kommt noch dabei in Betracht, dass sie selbst metastabil in bezug auf das pseudobinäre System ist. — Im pseudobinären System herrscht in dem stabilen Zustand bei der gegebenen Temperatur und Druck, nämlich Koexistenz zwischen der Gasphase G_k und der festen Phase S_k, während

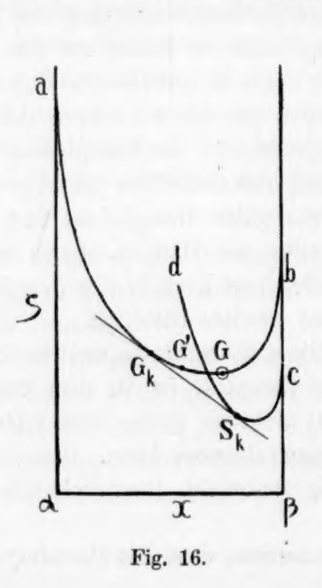


Fig. 16.

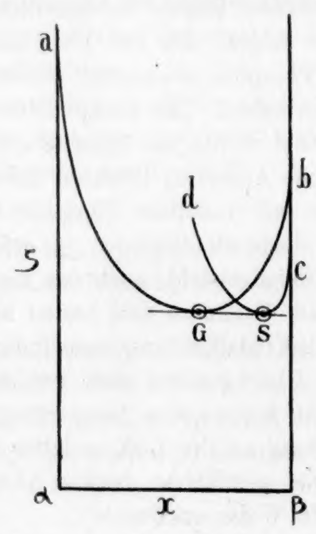


Fig. 17.

das stabile Gleichgewicht im unären System bei derselben Temperatur, jedoch bei einem kleineren Drucke, ebenfalls ein Zweiphasengleichgewicht zwischen einer Gasphase und einer festen Phase ist, aber beide in innerlichem Gleichgewicht, wie Fig. 17 angibt.

Es leuchtet ein, dass die doppelte metastabile Gasphase G', Fig. 16, nicht bleiben kann. Sie ist bestrebt in einen Zustand grösserer Stabilität überzugehen. Sie würde sich besonders nach kleineren Störungen im innerlichen Gleichgewicht einstellen können und sich in G transformieren, in welchem Zustand sie noch immer metastabil ist, aber es gibt auch noch einen anderen Weg, auf welchem die doppelt metastabile Gasphase sich transformieren kann, besonders wenn die Störung des innerlichen Gleichgewichtes grösser ist und die Abkühlung so rasch verläuft, dass der Stoff sich pseudobinär verhält. Die doppelt metastabile Gasphase G' wird sich dann nämlich spalten in G_k und S_k, d. h. in unserem Fall, es setzt sich eine kleine Quantität violetten oder rot gefärbten Phosphors ab, welche sich aber nicht in innerlichem Gleichgewicht befindet, und was auch bei den Versuchen Stocks c. s. bestimmt nicht der Fall war.

Wir sehen also, dass die von Stock c. s. beobachteten Erscheinungen sich dadurch erklären, dass, wie die thermodynamischen Betrachtungen ergeben, die Metastabilität eines übersättigten Dampfes grösser wird, je nachdem das innerliche Gleichgewicht stärker zerstört ist[1]).

Was hier für ein pseudobinäres System abgeleitet ist, gilt natürlich auch für das meist verwickelte System. Die Erklärung in einer chemischen Umsetzung zu suchen, ist also nicht allein nicht notwendig, sondern auch nicht logisch, weil die hier betrachteten Erscheinungen eben nur dann auftreten, wenn die Abkühlung so rasch ist, dass die chemische Reaktion, welche zum Aufrechterhalten des innerlichen Dampfgleichgewichtes notwendig ist, nicht genügend stattfinden kann, und dann ist es nicht anzunehmen, dass unter diesen Umständen eine andere kompliziertere Reaktion wohl stattfinden wird.

Natürlich verhielt sich der Phosphor bei den Versuchen Stocks c. s. nicht vollkommen wie ein Pseudosystem höherer Ordnung. Ohne

---

[1]) Dieses ist ein Sonderfall einer allgemeinen Erscheinung, welche man so formulieren kann: „Die Metastabilität wächst mit der Entfernung des innerlichen Gleichgewichtes". Um eine Flüssigkeit stark zu unterkühlen, muss man immer sehr langsam abkühlen. So trat bei rascher Abkühlung flüssigen weissen Phosphors immer nach wenigen Sekunden spontane Kristallisation ein, während die langsam gekühlte Flüssigkeit sich leicht unterkühlen liess.

Zweifel fanden auch chemische Reaktionen statt, aber diese waren unserer Ansicht nach sekundärer Natur und vollkommen dieselben, wie bei der Bildung violetten Phosphors aus dem Dampf beim unären Verhalten des Systems. An diesen Reaktionen nehmen alle Molekülarten (α, β, γ, δ ...) des Systems teil, und weil wir diese Molekülarten noch nicht alle kennen, lassen sich noch keine Gleichungen dafür aufstellen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Dampfdruckkurve des flüssigen weissen, und des flüssigen violetten Phosphors bestimmt und gezeigt, dass diese zwei Kurven, welche nicht direkt aneinander anschliessen, weil zwischen 360 und 550° eine Dampfdruckbestimmung infolge der grossen Transformationsgeschwindigkeit nicht mehr möglich ist, zu einer und derselben Dampfdruckkurve gehören.

Hieraus folgt, dass flüssiger weisser Phosphor unterkühlter flüssiger violetter Phosphor genannt werden kann.

2. Es wurde eine Dampfdruckformel abgeleitet, welche mit genügender Genauigkeit die beobachteten Dampfdrucke wiedergibt. Für Q_{LG} wurde 16·35 kg/Kal. gefunden. Diese Wärmegrösse ist eine schwache Temperaturfunktion.

3. Bei Benutzung der von Wahl gefundenen kritischen Temperatur des flüssigen Phosphors, 695°, wurde bei Extrapolation mittels der gefundenen Dampfdruckformel der kritische Druck zu 82·2 Atmosphären berechnet.

4. Aus diesen kritischen Grössen berechneten wir die Grösse des Phosphormoleküls in dem Dampf im kritischen Punkt zu $P_{4\cdot33}$.

5. Weiter wurde mittels der empirischen Dampfdruckformel von van der Waals der Faktor f für verschiedene Temperaturen berechnet.

6. Es wurde die Dampfdruckkurve von violettem Phosphor bestimmt, und festgestellt, dass diese Kurve auf ihrer ganzen Strecke stabil ist. Hierbei stellte sich heraus, dass, wenn der violette Phosphor durch Extraktion mit CS_2 nicht vollkommen von weissem Phosphor gereinigt war, der Dampfdruck infolge der Anwesenheit weissen Phosphors zu hoch gefunden wurde. Über 450° aber transformierten diese letzten Spuren weissen Phosphors sich mit merkbarer Geschwindigkeit, welches ein Sinken des Druckes zur Folge hatte, und wobei die Dampfspannungskurve des violetten Phosphors wieder erreicht wurde.

7. Es zeigte sich, dass Extraktion mit CS_2 nicht genügt, um Präparate von gleichem Dampfdruck zu bekommen. Je höher die Her-

stellungstemperatur war und je länger die Erhitzung dauerte, um so mehr hatte sich die Substanz ihrem innerlichen Gleichgewicht genähert und desto niedriger war der Dampfdruck.

Eine Herstellungstemperatur von ca. 550° erwies sich als eine genügend hohe, um innerhalb einiger Stunden das innerliche Gleichgewicht stark zu nähern, oder praktisch zu erreichen.

Es wurde somit bewiesen, dass der violette Phosphor im Gegensatz zu den Versuchen Jolibois' keinen Umwandlungspunkt besitzt, und dass auch kein Grund vorhanden ist, roten Phosphor als eine metastabile Modifikation zu betrachten. Dieser Stoff befindet sich nämlich niemals im innerlichen Gleichgewicht. Wie von verschiedenen Seiten beobachtet wurde, ist er sogar keine einheitliche Substanz.

Diese Substanz, welche man früher mit dem Namen „roter Phosphor“ andeutete, und welche keine Modifikation, sondern ein Gemisch von Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung ist, haben wir den Namen „rotgefärbter Phosphor“ gegeben.

Die einzige stabile feste Modifikation des Phosphors ist die violette oder metallische von Hittorf, deren Farbe jedoch abhängig ist von der Korrelgrösse.

Bei derselben Herstellungsweise wurde das eine Mal violetter und das andere Mal roter Phosphor bekommen, welche Präparate jedoch denselben Dampfdruck und dasselbe spezifische Gewicht zeigten.

8. Auf graphischem Wege wurde für die Lage des Tripelpunkts des violetten Phosphors **589·5**° und **43·1** Atmosphären gefunden.

Bei genauer Bestimmung der Tripelpunktstemperaturen fanden wir ebenfalls **589·5**°.

9. Die Dampfdruckkurve beantwortete die Clapeyronsche Formel, aus welcher man ersieht, dass die Sublimationswärme Q_{SG} des violetten Phosphors keine merkbare Temperaturfunktion ist.

Die beobachteten Tensionen werden sehr gut von der gefundenen Dampfdruckformel wiedergegeben.

10. Für die Sublimationswärme Q_{SG} wurde der extrem hohe Wert 25·839 kg/Kal. gefunden. Dieses steht im vollen Einklang mit der Theorie der Allotropie, weil die Verdampfung des violetten Phosphors mit einer starken chemischen Reaktion verbunden sein muss. Für die Schmelzwärme Q_{SL} wurde 15·618 kg/Kal. gefunden, welcher Wert ebenfalls beweist, dass, wie die Theorie verlangt, auch die Schmelzung des violetten Phosphors mit einer bedeutenden, chemischen Umsetzung verbunden ist.

11. Eine besondere Bestätigung der Theorie der Allotropie wurde

gefunden, indem sich herausstellte, dass, wenn man violetten Phosphor rasch im Vakuum teilweise verdampfen lässt bei einer Temperatur, wo sich das innerliche Gleichgewicht nur langsam einstellt, ein Stoff mit abnormal niedrigem Dampfdruck erhalten wird.

Dieser Versuch bewies, dass es unter diesen Umständen gelang, die mehr flüchtige Pseudokomponente bei einer Temperatur auszutreiben, wo sie sich nur langsam zurückbilden konnte.

Der Dampfdruck dieses Stoffes stieg fortwährend bei konstanter Temperatur, und nach Hinzufügen von 0·1 % Jodium und Erhitzen auf 410° war das innerliche Gleichgewicht wieder eingetreten und der Dampfdruck wieder normal.

12. Es wurde eine Tx-Figur entworfen bei binärer Auffassung des Pseudosystems, und gezeigt, dass, obwohl das Pseudosystem ohne Zweifel sehr verwickelt ist, die meisten Erscheinungen sich bei dieser Auffassung auf einfache und rationelle Weise erklären lassen.

13. Schliesslich wurde eine Erklärung gegeben für die von Stock c. s. beobachtete Erscheinung der Bildung des rotgefärbten Phosphors bei rascher Abkühlung von überhitztem Phosphordampf.

Amsterdam, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität.
6. Oktober 1915.

Gleichgewichte in Systemen, in denen Wasser, ein Phenol und eine Base die Komponenten bilden[1]).

Von

G. J. van Meurs.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 9. 15.)

I. Einleitung.

Da ein Phenol und eine Base zusammen ein Phenolat und Wasser, und umgekehrt ein Phenolat und Wasser zusammen ein Phenol und eine Base bilden, wie dies z. B. folgende Gleichung erläutert:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightleftarrows C_6H_5ONa + H_2O,$$

hat man in den oben genannten Systemen Beispiele ternärer Systeme, in denen doppelte Umsetzung eintritt. Nicht bloss für eine genauere Kenntnis der Gleichgewichte in solchen Systemen, sondern auch als Beitrag zur Kenntnis der Phenolate können die Untersuchungen, deren Resultate hier mitgeteilt werden, einigen Wert haben. Die Phenolate sind nämlich bis jetzt noch nicht Ziel spezieller Untersuchungen gewesen, wie aus der Literatur hervorgeht[2]). Durch Schreinemakers' „Restmethode"[3]) war es mir möglich, die Zusammensetzung der festen Phase, die mit einer Flüssigkeit bekannter Zusammensetzung in Gleichgewicht war, zu ermitteln, ohne diese feste Phase von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien. Hierdurch konnten meistens die genauen Formeln der sich bildenden Phenolate gefunden werden und in den wenigen Fällen, in denen das unmöglich war, wenigstens annähernde Formeln aufgegeben werden.

Die Untersuchungen fanden für jedes System nur bei einer Temperatur statt. Die 6 Systeme, in denen das gewöhnliche Phenol (C_6H_5OH)

---

[1]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers (Leiden 1913), infolge besonderer Umstände erst jetzt veröffentlicht.

[2]) Runge, Pogg. Ann. **31**, 65 (1834); **32**, 308 (1834); Laurent, Journ. f. prakt. Chemie **25**, 401 (1842); Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie [2] **10**, 89 (1874); de Forcrand, A. Ch. et Ph. [6] **30**, 60 (1893).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 81 (1893).

eine der Komponenten war, wurden bei 25°, die 2 Systeme mit Resorcin aus praktischen Erwägungen bei 30° untersucht.

Die Komponenten wurden möglichst im gewünschten Verhältnis in kleinen Flaschen vermischt und diese so lange in einem Thermostat mit Toluolregulator geschüttelt, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Dann wurden die erhaltenen Phasen analysiert, wobei der Dampf vernachlässigt wurde.

Das Phenol wurde titrimetrisch nach dem Verfahren von Koppeschaar[1]) bestimmt, das Resorcin nach dem ähnlichen Verfahren von Degener[2]), das von mir in der Weise modifiziert wurde, dass statt des Bromwassers dasselbe Gemisch von KBr und $KBrO_3$, dessen ich mich auch bei der Phenolbestimmung bediente, für die Titrierung des Resorcins benutzt wurde.

(Durch die Anwesenheit der Base färbten sich die phenol- und resorcinhaltigen Flüssigkeiten gelb bis braun. Wie ich fand, hatte diese Färbung keinen merklichen Einfluss auf den Phenol- und Resorcingehalt dieser Flüssigkeiten.)

Die Basen wurden titrimetrisch mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bestimmt.

Die Menge des Wassers in den verschiedenen Phasen wurde bestimmt, indem die Summe des Gehalts an Phenol und an Base von 100 abgezogen wurde.

Für die graphische Darstellung der Gleichgewichte in ternären Systemen mit doppelter Umsetzung weise ich hin auf das Werk: „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre" von Prof. Dr. H. W. Bakhuis Roozeboom, 3. Heft, 2. Teil, bearbeitet von Prof. Dr. F. A. H. Schreinemakers. Man findet auf S. 262 dieses Buches eine ausführliche Auseinandersetzung dieser Darstellung.

Hier sei nur erwähnt, dass es bei solchen Systemen den Vorzug verdient, die Zusammensetzung der Phasen nicht in Gewichtsprozenten, sondern in Molprozenten der Komponenten auszudrücken. Denn hat man z. B. das System:

$$H_2O—C_6H_5OH—NaOH$$

und würde man die Zusammensetzung der Phasen in Gewichtsprozenten ausdrücken und die Gleichgewichte in der gewöhnlichen Weise im gleichseitigen Dreieck darstellen wollen, dann würde man die Fig. 1 erhalten. Die Eckpunkte des Dreiecks werden von den Komponenten

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie **15**, 233 (1876).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 322 (1879).

H_2O, C_6H_5OH und $NaOH$ gebildet und den Punkt, welcher das Phenolat C_6H_5ONa darstellt, findet man durch die Erwägung, dass diese Verbindung aus 81·05% C_6H_5OH und 34·48% $NaOH$ unter Verlust von 15·53% H_2O entstanden ist. Natürlich liegt dieser Punkt ausserhalb des Dreiecks. Wie man sieht, hat die Figur eine sehr asymmetrische Form

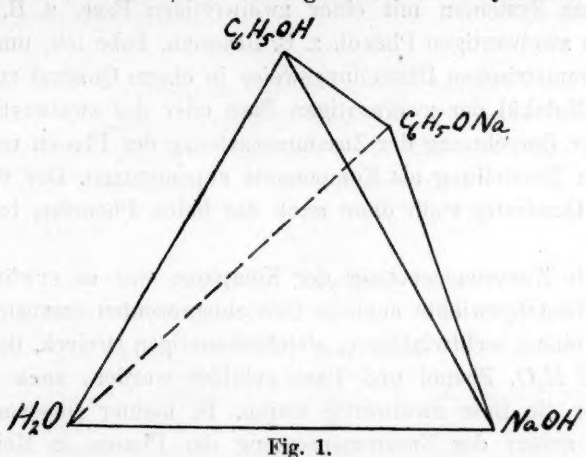


Fig. 1.

Wenn man hingegen die Zusammensetzung in Molprozenten ausdrückt und nicht ein gleichseitiges, sondern ein gleichschenkliges, rechteckiges Dreieck für die Darstellung benutzt, bekommt man die symmetrische Fig. 2, da das Molekül C_6H_5ONa aus einem Molekül C_6H_5OH und

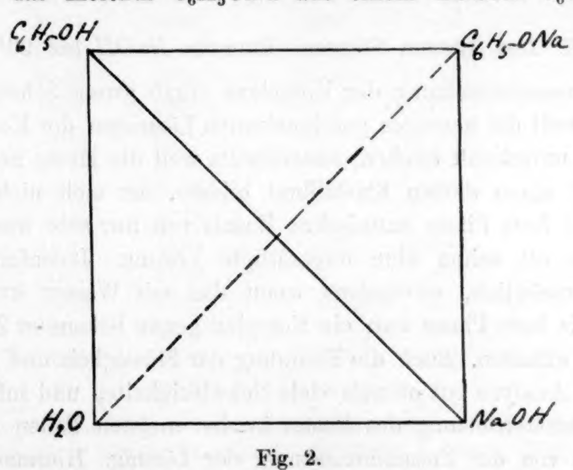


Fig. 2.

einem Molekül $NaOH$ unter Verlust eines Moleküls H_2O entstanden ist. Die in dem System auftretende Reaktion:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightleftarrows C_6H_5ONa + H_2O$$

kommt, da die beiden Diagonalen eines Quadrates sich in der Mitte schneiden, in dieser Darstellung natürlich auch zum Ausdruck.

Dieselbe Anschauung gilt auch für die Systeme:

$$H_2O—C_6H_5OH—KOH \text{ und } H_2O—C_6H_5OH—LiOH.$$

Bei den Systemen mit einer zweiwertigen Base, z. B. $Ca(OH)_2$, oder einem zweiwertigen Phenol, z. B. Resorcin, habe ich, um den Vorteil der symmetrischen Darstellungsweise in einem Quadrat zu behalten, das halbe Molekül der zweiwertigen Base oder des zweiwertigen Phenols bei der Berechnung der Zusammensetzung der Phasen und bei der graphischen Darstellung als Komponente angenommen. Der vierte Eckpunkt des Quadrates stellt dann auch das halbe Phenolat, bzw. Resorcinat dar.

Für die Zusammensetzung der Komplexe war es erwünscht, die erhaltenen Gleichgewichte auch in Gewichtsprozenten darzustellen. Dies geschah in einem rechtwinkligen, gleichschenkligen Dreieck, dessen Eckpunkte von H_2O, Phenol und Base gebildet wurden, auch wenn das Phenol oder die Base zweiwertig waren. In meiner Dissertation habe ich darum ausser der Zusammensetzung der Phasen in Molprozenten und die Darstellung der Gleichgewichte in einem Quadrat, auch die Zusammensetzung in Gewichtsprozenten und die Darstellung im Dreieck angeführt. In der abgekürzten Form, in der meine Arbeit hier erscheint, ist die gewichtsprozentische Zusammensetzung fortgelassen.

II. Das System Wasser—Phenol—$NaOH$ bei 25°.

Die Zusammensetzung der Komplexe ergab grosse Schwierigkeiten, einerseits, weil die homogen geschmolzenen Lösungen der Komponenten sehr lange unterkühlt blieben, andererseits weil die Masse nach der Erstarrung oft einen dicken Kristallbrei bildete, der sich nicht mehr in flüssige und feste Phase entmischte. Zusatz von nur sehr wenig Wasser ergab dann oft schon eine ungesättigte Lösung. Jedenfalls war es meistens unmöglich, wenigstens wenn das mit Wasser kristallisierte Phenolat die feste Phase war, ein Komplex genau bekannter Zusammensetzung zu erhalten. Auch die Trennung der Flüssigkeit und des Restes zwecks der Analyse bot oftmals viele Schwierigkeiten und infolgedessen ist die Zusammensetzung des Restes in den meisten Fällen nur wenig verschieden von der Zusammensetzung der Lösung. Hieraus ging, namentlich im Anfang der Untersuchung, hinsichtlich der Zusammensetzung der festen Phasen, mit denen die Lösungen gesättigt waren, grosse Ungewissheit hervor.

Die festen Phasen, die in diesem System bei 25° auftreten, sind: Phenol, das Hydrat $NaOH.H_2O$ und die beiden ternären Verbindungen:

$$Z_2 = C_6H_5ONa.2\,C_6H_5OH \text{ und } H_3 = C_6H_5ONa.3\,H_2O.$$

Die Resultate der in dem System ausgeführten Bestimmungen sind in der Tabelle 1 in Molprozenten zusammengestellt. Die Fig. 3 ist mit Hilfe dieser Tabelle gezeichnet.

Tabelle 1.

Das System Wasser—Phenol—*NaOH*.

Zusammensetzung in Molprozenten bei 25°

($Z_2 = C_6H_5ONa.2\,C_6H_5OH$; $H_3 = C_6H_5ONa.3\,H_2O$).

Nr.	der Wasserschicht		der Phenolschicht	
	% Phenol	% *NaOH*	% Phenol	% *NaOH*
1[1]	1·79	0	32·33	0
2[2]	2·30	0·15	23·91	0·25
3[2]	4·17	0·25	14·53	0·34

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% Phenol	% *NaOH*	% Phenol	% *NaOH*	
4	74·27	0	—	—	Phenol
5	73·08	3·32	82·22	2·08	„
6	73·37	5·68	—	—	„
7	67·03	7·88	73·10	11·82	Z_2
8	57·47	10·74	61·90	13·00	„
9	48·31	13·17	53·04	14·73	„
10	44·81	14·25	49·23	15·58	„
11	36·54	16·47	44·55	18·50	„
12	31·75	16·62	31·08	17·87	H_3
13	28·99	16·56	28·83	16·85	„
14	23·24	15·98	23·43	17·22	„
15	19·67	15·89	21·26	18·87	„
16	14·61	15·21	18·12	18·26	„
17	13·44	15·27	14·95	16·29	„
18	10·08	16·52	—	—	„
19	6·91	17·61	10·75	18·97	„
20	5·18	18·19	—	—	„
21	2·06	19·47	6·62	20·35	„
22	0·61	23·69	2·95	25·89	„
23	0·08	26·56	4·62	30·27	„
24[3]	0	33·92	—	—	$NaOH.H_2O$

[1]) Umgerechnet nach der gewichtsprozentischen Zusammensetzung, von Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 452 (1898) bestimmt. (Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 597.)

[2]) Umgerechnet nach Bestimmungen von Frl. W. C. de Baat.

[3]) Umgerechnet nach der in den Tabellen von L. B., S. 560 angegebenen Löslichkeit bei 20° und 30°. [Pickering, Journ. Chem. Soc. **63**, 890 (1893).]

Aus der Zusammensetzung der Verbindung $C_6H_5ONa . 2\,C_6H_5OH$ geht sofort hervor, dass Z_2 auf der Geraden $C_6H_5OH - C_6H_5ONa$ liegt und diese im Verhältnis 1 : 2 teilt. Die Lage des Punktes H_3 findet man, wenn man die Diagonale $H_2O - C_6H_5ONa$ im Verhältnis 1 : 3 teilt. Auch findet man natürlich die Lage der Punkte Z_2 und H_3, wenn man die Zusammensetzung der Verbindungen in Molprozenten der Komponenten ausdrückt und ihre Lage dann wie alle anderen Phasen in der Figur aufsucht. So ist $C_6H_5ONa . 2\,C_6H_5OH$ aus 100 Mol-% C_6H_5OH und 33·33 Mol-% $NaOH$ unter Verlust von 33·33 Mol-% H_2O gebildet.

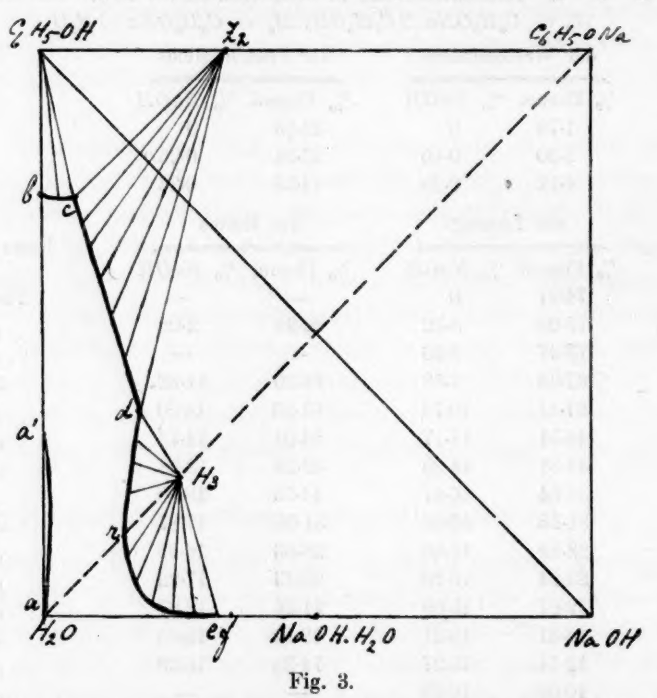


Fig. 3.

Man muss also, um Z_2 darzustellen, von dem Eckpunkt H_2O aus, auf der vertikalen Seite des Quadrates die ganze Seite und auf der horizontalen Seite ein Drittel dieser Seite eintragen. Auch findet man leicht die Lage des Punktes H_3, wenn man sich die Verbindung $C_6H_5ONa . 3\,H_2O$ aus 25 Mol-% C_6H_5OH, 25 Mol-% $NaOH$ und 50 Mol-% H_2O zusammengesetzt denkt. Man muss dann von dem Eckpunkt H_2O aus, sowohl auf der horizontalen, wie auf der vertikalen Seite des Quadrates, ein Viertel dieser Seiten eintragen. Der Punkt $NaOH . H_2O$ in der Figur hat seine Lage natürlich in der Mitte der Geraden $H_2O - NaOH$, wie aus der Zusammensetzung der Verbindung hervorgeht.

(Man bedenke jedoch bei diesen Darlegungen, dass die Zusammensetzung aller Phasen in der Gesamtmenge eines Mols ausgedrückt ist. Die Punkte Z_2, H_3 und $NaOH.H_2O$ stellen also nicht ein, sondern nur bzw. $^1/_3$, $^1/_4$ und $^1/_2$ Mol der entsprechenden Verbindungen dar.)

Die Isotherme von 25° besteht aus fünf Kurven:

1. der Binodalkurve aa',
2. „ Sättigungskurve bc des festen Phenols,
3. „ „ cd von $Z_2 = C_6H_5ONa.2\,C_6H_5OH$,
4. „ „ de „ $H_3 = C_6H_5ONa.3\,H_2O$,
5. „ „ „ $NaOH.H_2O$.

Die Punkte a und a' stellen das bei 25° gegenseitig gesättigte Flüssigkeitspaar des binären Systems Wasser—Phenol dar. Der Punkt a stellt die untere, wasserreichere Schicht, a' die obere, phenolreichere Schicht dar. Die erste Schicht wird in den Tabellen „Wasserschicht", die andere „Phenolschicht" genannt. Rothmund[1]) hat die Zusammensetzung der konjugierten Lösungen im System Wasser—Phenol bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die hier gegebenen Zahlen sind aus seinen Beobachtungen, wie sie in den Tabellen von Landolt-Börnstein angegeben sind, berechnet.

Die Binodalkurve stellt die bei 25° konjugierten Lösungen dar, welche Phenol, $NaOH$ und Wasser enthalten. Das innerhalb dieser Binodalkurve gelegene Entmischungsgebiet ist nur sehr klein. Stellt man sich also ein Gemisch von Phenol und Wasser in solchem Verhältnis her, dass es sich bei 25° in zwei Schichten entmischt, dann wird die Entmischung schon nach dem Zusatz einer kleinen Menge $NaOH$ verschwinden und nur mit einem äusserst kleinen Gehalt an $NaOH$ können die Schichten nebeneinander bestehen. Sind die beiden Flüssigkeitsschichten durch Zusatz von $NaOH$ homogen geworden, dann ist eine ungesättigte Lösung entstanden, denn das ganze Gebiet zwischen der Binodalkurve und den Sättigungskurven der festen Phasen stellt ungesättigte Lösungen dar.

Die Kurve bc ist die Sättigungskurve des festen Phenols; der Punkt b gibt die bei 25° mit Phenol gesättigte wässerige Lösung an.

Den Punkt c, der die mit Phenol und Z_2 gesättigte Lösung hätte darstellen sollen, habe ich, wegen der im Anfang dieses Kapitels beschriebenen Schwierigkeiten nicht finden können. Es ist auch möglich, dass die Sättigungskurve des Phenols und die der Verbindung Z_2 sich nicht schneiden, dass sie also beide auf die Gerade C_6H_5OH—C_6H_5ONa enden, wie dies im System Wasser—Resorcin—KOH wahrscheinlich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 452 (1898).

auch der Fall ist (siehe Kap. VIII) und dass hierdurch erklärt werden muss, dass ich die Lösung *c* nicht habe finden können.

Auch den Schnittpunkt *d* der Sättigungskurven der Verbindungen Z_2 und H_8 habe ich wegen der schon erörterten Schwierigkeiten nicht finden können.

Bei der Betrachtung der Sättigungskurve *de* des Phenolats $H_3 = C_6H_5ONa \cdot 3H_2O$ könnte man sich die Frage vorlegen, ob diese Kurve in ihrem Schnittpunkt *r* mit der Geraden $H_2O—H_3$ eine Diskontinuität aufweisen muss oder nicht. Man würde nämlich das System $H_2O—C_6H_5OH—NaOH$ als bestehend aus zwei verschiedenen Systemen:

$$H_2O—C_6H_5OH—C_6H_5ONa \text{ und } H_2O—NaOH—C_6H_5ONa,$$

die in der graphischen Darstellung mit der Geraden $H_2O—C_6H_5ONa$ aneinander schliessen, auffassen können. Man könnte dann meinen, dass der Teil der Sättigungskurve des Phenolats, innerhalb des Dreiecks $H_2O—C_6H_5OH—C_6H_5ONa$ gelegen, unabhängig sei von dem Teil der Sättigungskurve, innerhalb des Dreiecks $H_2O—NaOH—C_6H_5ONa$ gelegen.

Eine theoretische Untersuchung von Hoenen[1]) hat jedoch dargetan, dass in den Systemen Wasser—Säure—Base nur dann eine Diskontinuität auftreten kann in dem Punkte der Sättigungskurve des Salzes, wo diese Kurve die Gerade Wasser—Salz schneidet, wenn die beiden Systeme, in die man sich das ursprüngliche System zerlegt denken kann, also Wasser—Säure—Salz und Wasser—Base—Salz, völlig unabhängig voneinander sind, das heisst, wenn beim Übergang des einen Dreiecks in das andere eine oder mehrere Molekülgattungen (oder Ionen) verschwinden und andere dafür an die Stelle treten. Auch bewies Hoenen, dass die Isotherme im Punkte *r* praktisch wohl eine Diskontinuität zeigen könnte und dass dies mehr oder weniger der Fall sein würde, wenn beim Übergang des einen Systems in das andere, eine der Molekülgattungen (oder Ionen) praktisch mehr oder weniger vollständig verschwinden würde. Dieser Fall bietet sich beim System $H_2O—Na_2O—HCl$ dar, das von Prof. Schreinemakers untersucht worden ist[2]). Man kann dieses System in die zwei Systeme $H_2O—Na_2O—NaCl$ und $H_2O—HCl—NaCl$ zerlegt denken. Beim Übergang des einen Systems in das andere verschwinden praktisch die *OH*-Ionen und treten die *H*-Ionen in überwiegender Menge auf; beim Übergang des zweiten Systems in das erste verschwinden praktisch die *H*-Ionen und treten die *OH*-Ionen in grosser Menge auf. Die Isotherme sieht dann auch praktisch aus, als

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 695 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 87 (1910).

wären in *r* zwei Tangenten an die Sättigungskurve des Salzes $NaCl$ möglich (Fig. 4).

Im von mir untersuchten System ist beim Übergang des einen Systems in das andere keine schnelle Änderung in der Zusammensetzung der Flüssigkeit. Das binäre System $H_2O—C_6H_5ONa$, das den Übergang zwischen den beiden ternären Systemen bildet, enthält wegen der hydrolytischen Spaltung des Phenolats nachweisbare Mengen C_6H_5OH und $NaOH$, so dass es auch praktisch beim Übergang des einen Systems in das andere keine Diskontinuität gibt. Infolgedessen zeigt die Sättigungskurve des Phenolats in ihrem Schnittpunkt mit der Geraden $H_2O—H_3$ auch keine scheinbare Diskontinuität.

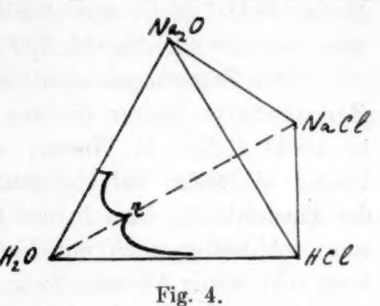


Fig. 4.

Dieselben Ausführungen gelten natürlich auch für alle folgenden Systeme, in denen Wasser, Phenol und eine Base und auch für die, in denen Wasser, Resorcin und eine Base die Komponenten bilden, so dass in allen diesen Systemen die Sättigungskurve des Phenolats, bzw. Resorcinats sich kontinuierlich über die Gerade Wasser—Phenolat (Resorcinat) hinweg fortsetzen wird.

Aus der Figur ersieht man, dass der Teil *rd* der Sättigungskurve des Phenolats H_2 über eine gewisse Strecke seine konkave Seite der Binodalkurve zuwendet. Wahrscheinlich ist dies auf die Nähe des Entmischungsgebietes zurückzuführen. (Siehe S. 118 des schon zitierten Werkes von Prof. Schreinemakers.)

Die Sättigungskurve von $NaOH.H_2O$ ist sehr klein, so klein sogar, dass nur der Endpunkt *f*, der die bei 25° mit $NaOH.H_2O$ gesättigte wässerige Lösung darstellt, angegeben ist, übrigens jedoch kein einziger anderer Punkt dieser Kurve bestimmt werden konnte. Die Lösung, durch *e* dargestellt (Nr. 23 in der Tabelle), die nur 0·08 Mol-% C_6H_5OH enthält, kann gemäss der Zusammensetzung des Restes schon nicht mehr mit $NaOH.H_2O$ gesättigt sein. Zwar weist der Rest auch nicht entschieden auf die Verbindung $C_6H_5ONa.3H_2O$ und scheint die Lösung mit $C_6H_5ONa.3H_2O + NaOH.H_2O$ gesättigt, aber auch mit der Lösung Nr. 22 ist das der Fall. Es ist darum wahrscheinlicher, dass beide Lösungen mit $C_6H_5ONa.3H_2O$ gesättigt sind und die Reste nur durch Analysenfehler, von den früher erwähnten Schwierigkeiten verursacht, solch eine abweichende Lage haben.

Es stellt sich bei einer Betrachtung der Figur sofort heraus, was bei der Mengung verschiedener Stoffe, z. B. einer bei 25° mit $NaOH.H_2O$ gesättigten wässerigen Lösung (Punkt f) mit festem Phenol, oder einer bei 25° mit Phenol gesättigten wässerigen Lösung (Punkt b) mit festem $NaOH.H_2O$, bzw. $NaOH$, oder einer bei 25° mit Phenol und einer bei 25° mit $NaOH.H_2O$ gesättigten Lösung geschehen wird.

Diese Folgerungen seien dem Leser überlassen, nur hebe ich eine Merkwürdigkeit hervor, die aus der Figur sofort ersichtlich ist. Phenol ist leicht löslich in Wasser, aber Zusatz von $NaOH$ verdrängt das Phenol allmählich beinahe ganz aus der Lösung, zuerst in der Form des Phenolats Z_2, dann in der Form des Phenolats H_3. Wenn die Lösung schliesslich auch mit $NaOH.H_2O$ gesättigt ist, enthält sie nur noch sehr wenig Phenol. Zwar ist diese Lösung nicht analysiert, aber die Lösung Nr. 23, durch e dargestellt, die gemäss der Analyse des Restes wahrscheinlich noch mit dem Phenolate H_3 in Gleichgewicht ist, enthält nur noch 0·08 Mol-% C_6H_5OH, während die wässerige Lösung, nur mit Phenol gesättigt, 74·27 Mol-% Phenol enthält.

Die Verbindung $C_6H_5ONa.2C_6H_5OH$ ist analog zusammengesetzt wie die Verbindung $C_2H_5ONa.2C_2H_5OH$[1]); ob auch das Phenolat $C_6H_5ONa.3H_2O$ eine analoge Zusammensetzung hat wie das kristallisierte Natriumalkoholat, ist eine Frage, die ungelöst bleiben muss, weil in der Literatur von einem mit Wasser kristallisierten Natriumalkoholat keine Rede ist.

Die Gerade $H_2O—Z_2$ schneidet die Sättigungskurve des Phenolats Z_2, was darauf hinweist, dass diese Verbindung in Wasser von 25° ohne Zersetzung löslich ist, d. h. dass man bei Zusatz von Wasser an die Verbindung $C_6H_5ONa.2C_6H_5OH$ bei 25° eine Lösung bekommt, die mit dieser festen Phase gesättigt bleibt, bis ungesättigte Lösungen auftreten. Auch die Verbindung $C_6H_5ONa.3H_2O$ ist ohne Zersetzung in Wasser von 25° löslich, was daraus hervorgeht, dass die Gerade $H_2O—H_3$ die Sättigungskurve dieses Phenolats schneidet. Ob der in Wasser gelöste Teil der beiden Phenolate, entweder hydrolytisch oder elektrolytisch gespalten ist, ändert hieran natürlich nichts.

Die Löslichkeit der gefundenen Verbindungen in Wasser von 25° ist ziemlich genau aus den bestimmten Punkten der Sättigungskurven durch Interpolation abzuleiten. Da jedoch die Lösung Nr. 10 in der graphischen Darstellung nur wenig ausserhalb der Geraden $H_2O—Z_2$ liegt, gibt die Zusammensetzung dieser Lösung die Löslichkeit von $C_6H_5ONa.2C_6H_5OH$ ungefähr an. Diese Lösung enthält 76·32 Gew.-%

[1]) de Forcrand, Bl. **40**, 177 (1883).

C_6H_5OH und 10·32 Gew.-% $NaOH$ und hieraus ist zu berechnen, dass die bei 25° mit $C_6H_5ONa.2C_6H_5OH$ gesättigte Lösung ungefähr 80% dieser Verbindung enthält. Die Lösung Nr. 16 liegt in der Figur auch nur wenig ausserhalb der Geraden H_2O—H_3 und gibt also die Löslichkeit von $C_6H_5ONa.3H_2O$ ungefähr an. Da diese Lösung 42·32 Gew.-% C_6H_5OH und 18·74 Gew.-% $NaOH$ enthält, kann man berechnen, dass die bei 25° mit $C_6H_5ONa.3H_2O$ gesättigte Lösung ungefähr 53% der wasserfreien Verbindung enthält.

III. Das System Wasser—Phenol—KOH bei 25°.

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Schwierigkeiten bei der Zusammensetzung der Komplexe und bei der Trennung flüssiger und fester Phasen boten sich in diesem System nicht dar.

Die festen Phasen sind bei 25°: Phenol, das Hydrat $KOH.2H_2O$ und die beiden ternären Verbindungen:

$$Z_3 = C_6H_5OK.3C_6H_5OH \quad \text{und} \quad H_2 = C_6H_5OK.2H_2O.$$

Die Resultate der in dem System ausgeführten Bestimmungen sind in der Tabelle 2 in Molprozenten zusammengestellt und die Fig. 5 ist mit deren Hilfe gezeichnet.

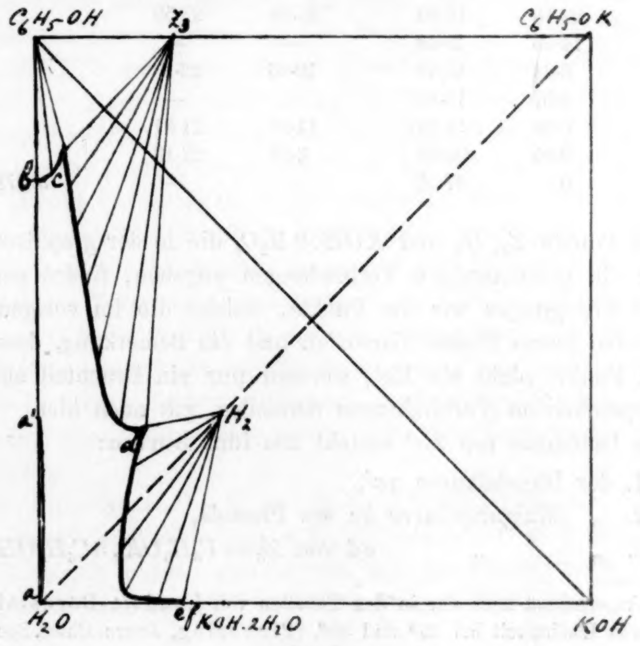


Fig. 5.

Tabelle 2.

Das System Wasser—Phenol—*KOH*.

Zusammensetzung in Molprozenten bei 25°

($Z_3 = C_6H_5OK.3C_6H_5OH$; $H_2 = C_6H_5OK.2H_2O$).

Nr.	der Wasserschicht		der Phenolschicht	
	% Phenol	% *KOH*	% Phenol	% *KOH*
1	1·79	0	32·33	0
2	2·48	0·19	21·60	0·37
3	3·85	0·28	15·85	0·45

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% Phenol	% *KOH*	% Phenol	% *KOH*	
4	74·27	0	—	—	Phenol
5	70·20	0·74	—	—	„
6	76·40	4·13	78·11	1·50	„
7	60·16	7·28	63·87	10·22	Z_3
8	51·27	8·32	63·37	12·99	„
9	46·38	9·11	58·88	12·98	„
10	33·79	11·18	48·49	14·15	„
11	29·70	17·13	37·85	17·69	„
12	31·69	19·05	34·03	21·60	$Z_3 + H_2$
13	25·93	17·15	27·31	21·06	H_2
14	22·15	16·92	25·64	22·59	„
15	14·95	15·48	—	—	„
16	8·84	15·39	19·36	23·23	„
17	5·57	15·14	—	—	„
18	0·92	16·04	11·05	21·61	„
19	0·04	26·04	3·55	27·13	„
20[1]	0	27·65	—	—	$KOH.2H_2O$

Die Punkte Z_3, H_2 und $KOH.2H_2O$, die in der graphischen Darstellung die gleichnamigen Verbindungen angeben, findet man durch ähnliche Erwägungen wie die Punkte, welche die im vorigen System auftretenden festen Phasen darstellen und die Bemerkung, dass die genannten Punkte nicht ein Mol, sondern nur ein Bruchteil eines Mols der entsprechenden Verbindungen darstellen, gilt auch hier.

Die Isotherme von 25° besteht aus fünf Kurven:

1. der Binodalkurve aa',
2. „ Sättigungskurve bc des Phenols,
3. „ „ cd von $Z_3 = C_6H_5OK.3C_6H_5OH$,

[1]) Umgerechnet nach der in den Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 546 angegebenen Löslichkeit bei 20° und 30°. [Pickering, Journ. Chem. Soc. **63**, 908 (1893)].

4. der Sättigungskurve *de* von $H_2 = C_6H_5OK.2H_2O$,
5. „ „ „ $KOH.2H_2O$.

Das innerhalb der Binodalkurve gelegene Entmischungsgebiet ist wieder sehr klein, so dass auch hier nur Schichten mit einem äusserst kleinen Gehalt an KOH nebeneinander bestehen können.

Den Schnittpunkt *c* der Sättigungskurven *bc* des festen Phenols und *cd* der Verbindung $C_6H_5OK.3C_6H_5OH$ habe ich nicht finden können. Es ist auch möglich, dass diese Kurven sich gar nicht schneiden, sondern dass sie beide auf der Geraden $C_6H_5OH—C_6H_5OK$ enden. Dafür spricht der Umstand, dass selbst eine äusserst konzentrierte Kalilauge bei der Mengung mit einer sehr grossen, berechneten Menge festen Phenols eine ungesättigte Lösung ergab.

Der Punkt *d*, welcher die mit $Z_3 = C_6H_5OK.3C_6H_5OH$ und $H_2 = C_6H_5OK.2H_2O$ gesättigte Lösung darstellt, konnte bestimmt werden. Diese Lösung (Nr. 12 in der Tabelle) enthält: 31·69 Mol-% C_6H_5OH und 19·05 Mol-% KOH.

Die Lösung Nr. 19, durch den Punkt *e* dargestellt, die nur 0·04 Mol-% Phenol enthält, ist gemäss der Zusammensetzung des Restes noch mit dem Phenolate $C_6H_5OK.2H_2O$ gesättigt. Obschon natürlich noch eine kleine Sättigungskurve des $KOH.2H_2O$ existiert, ist es daher klar, dass von dieser Kurve nur der Endpunkt *f*, welcher die bei 25° mit $KOH.2H_2O$ gesättigte Lösung darstellt, bestimmt werden konnte.

Aus der Figur ist leicht abzuleiten, was bei der Mengung verschiedener Stoffe, z. B. einer bei 25° mit $KOH.2H_2O$ gesättigten Lösung (Punkt *f*) mit Phenol, oder einer bei 25° mit Phenol gesättigten Lösung (Punkt *b*) mit $KOH.2H_2O$ geschehen wird. Man sieht sofort, dass beim Zusatz von KOH zu einer bei 25° gesättigten Phenollösung das Phenol allmählich beinahe ganz aus der Lösung gedrängt wird, zuerst in der Form der Verbindung $Z_3 = C_6H_5OK.3C_6H_5OH$, dann als $H_2 = C_6H_5OK.2H_2O$. Wenn die Lösung zum Schluss auch mit $KOH.2H_2O$ gesättigt ist, enthält sie nur noch sehr wenig Phenol.

Die in diesem System auftretende Verbindung $C_6H_5OK.3C_6H_5OH$ ist wieder analog zusammengesetzt wie die Verbindung $C_2H_5OK.3C_2H_5OH$[1]).

Die Geraden $H_2O—Z_3$ und $H_2O—H_2$ schneiden die Sättigungskurven bzw. der Verbindung $C_6H_5OK.3C_6H_5OH$ und des Phenolats $C_6H_5OK.2H_2O$. Daraus geht hervor, dass die beiden ternären Verbindungen in Wasser von 25° ohne Zersetzung löslich sind.

---

[1]) **de Forcrand**, A. Ch. et Ph. [6] **11**, 463 (1887).

Die Löslichkeit dieser Verbindungen ist wieder ziemlich genau aus den bestimmten Punkten der Sättigungskurven durch Interpolation abzuleiten. Es zeigt sich, dass die bei 25° mit Z_3 gesättigte Lösung 72·4 Gew.-% C_6H_5OH und 10·8 Gew.-% KOH enthält, und daraus berechnet man, dass die bei 25° mit $C_6H_5OK.3C_6H_5OH$ gesättigte Lösung ± 80 % dieser Verbindung enthält. Die Löslichkeit des Phenolats H_2 kann man ableiten aus der Zusammensetzung der Lösung Nr. 15, die in der graphischen Darstellung nur wenig ausserhalb der Geraden H_2O—H_2 liegt. Da diese Lösung 39·85 Gew.-% C_6H_5OH und 24·62 Gew.-% KOH enthält, kann man berechnen, dass die bei 25° mit $C_6H_5OK.2H_2O$ gesättigte Lösung ± 57 % der wasserfreien Verbindung enthält.

IV. Das System Wasser—Phenol—$LiOH$ bei 25°.

Die festen Phasen sind bei 25°: Phenol, das Hydrat $LiOH.H_2O$ und die ternäre Verbindung:

$$H_2 = C_6H_5OLi.2H_2O.$$

Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 3 in Molprozenten zusammengestellt und in der Fig. 6 graphisch dargestellt.

Die Punkte, welche in der Figur die festen Phasen H_2 und $LiOH.H_2O$ darstellen, findet man in bekannter Weise.

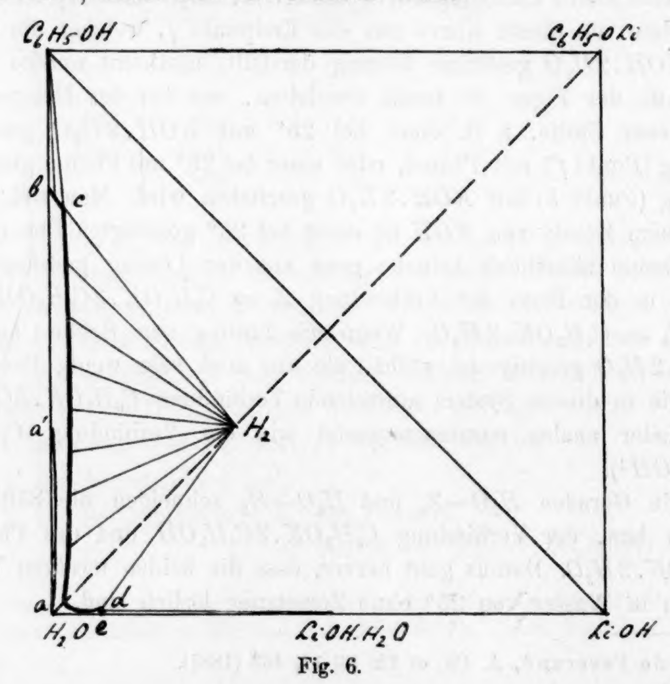


Fig. 6.

Tabelle 3.

Das System Wasser—Phenol—$LiOH$.

Zusammensetzung in Molprozenten bei 25° ($H_2 = C_6H_5OLi.2H_2O$).

Nr.	der Wasserschicht		der Phenolschicht	
	% Phenol	% $LiOH$	% Phenol	% $LiOH$
1	1·79	0	32·33	0
2	3·34	0·23	17·97	0·35

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% Phenol	% $LiOH$	% Phenol	% $LiOH$	
3	74·27	0	—	—	Phenol
4	73·11	1·82	84·11	0·95	„
5	71·94	2·14	73·95	4·10	Phenol + H_2
6	70·42	2·11	72·95	4·22	„
7	68·71	2·08	62·72	9·26	H_2
8	68·19	2·32	49·52	17·27	„
9	51·34	3·56	44·87	13·11	„
10	45·05	3·85	38·36	15·34	„
11	30·48	4·36	30·42	12·14	„
12	22·64	4·28	25·97	14·46	„
13	14·38	3·79	19·75	12·90	„
14	7·72	3·25	14·80	12·00	„
15	2·37	2·64	—	—	„
16	1·02	5·26	5·97	9·79	„
17	0·41	8·25	2·39	18·20	$H_2 + LiOH.H_2O$
18	0·41	8·26	1·67	22·52	„
19	0·23	8·30	0·12	26·87	$LiOH.H_2O$
20[1]	0	8·79	—	—	„

Die Isotherme von 25° besteht aus vier Kurven:

1. der Binodalkurve aa',
2. „ Sättigungskurve bc des Phenols,
3. „ „ cd von $H_2 = C_6H_5OLi.2H_2O$,
4. „ „ de „ $LiOH.H_2O$.

Das Entmischungsgebiet ist auch hier sehr klein.

Die Lösung c, welche mit festem Phenol + H_2 zugleich gesättigt ist, enthält durchschnittlich (Nr. 5 und 6 der Tabelle): 71·18 Mol-% C_6H_5OH und 2·13 Mol-% $LiOH$.

Die Sättigungskurve cd des Phenolats $C_6H_5OLi.2H_2O$ ist, weil

[1]) Umgerechnet nach der in den Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 548 angegebenen Löslichkeit bei 20° und 30° [Pickering, Journ. Chem. Soc. 63, 909 (1893)].

eine zweite ternäre Verbindung fehlt, sehr lang, was namentlich deutlich hervortritt, wenn man den Phenolgehalt der Lösungen, die durch die Endpunkte *c* und *d* dieser Kurve dargestellt werden, vergleicht. Dieser Gehalt ist nämlich bzw. 71·18 Mol-% (Punkt *c*) und 0·41 Mol-% (Punkt *d*).

Der oberhalb der Geraden $H_2O—H_2$ liegende Teil der Kurve *cd* wendet die konkave Seite der Binodalkurve zu, was wieder auf die Nähe der Binodalkurve zurückzuführen ist.

Die Lösung *d*, welche mit $C_6H_5OLi.2H_2O + LiOH.H_2O$ gesättigt ist, enthält (Nr. 17 und 18): 0·41 Mol-% C_6H_5OH und 8·25 Mol-% $LiOH$.

Aus der Figur lässt sich wieder leicht ableiten, was bei der Mengung verschiedener Stoffe geschehen wird, und auch hier sieht man, dass das $LiOH$ das Phenol beinahe ganz in der Form des Phenolats H_2 aus der Lösung verdrängt.

Eine Verbindung zwischen Phenolat und Phenol, wie in den beiden vorigen Systemen gefunden ist, tritt hier bei 25° nicht auf. Das Lithium verhält sich daher, ebenso wie bei der Bildung der Chromate[1]), anders als die anderen Alkalimetalle.

Das Phenolat H_2 ist, wie aus der Isotherme hervorgeht, ohne Zersetzung in Wasser von 25° löslich. Da die Lösung Nr. 15 beinahe auf der Geraden $H_2O—H_2$ liegt, gibt die Zusammensetzung dieser Lösung die Löslichkeit des Lithiumphenolats in Wasser von 25° ungefähr an. Die Lösung enthält 11·16 Gew.-% C_6H_5OH und 3·17 Gew.-% $LiOH$ und man berechnet hieraus, dass die bei 25° mit $C_6H_5OLi.2H_2O$ gesättigte Lösung ± 12·5% des anhydrischen Phenolats enthält. Genauer findet man diese Löslichkeit, wenn man die Zusammensetzung des Schnittpunktes der Geraden $H_2O—H_2$ mit der Kurve *cd* durch Interpolation berechnet.

V. Das System Wasser—Phenol—$Ca(OH)_2$ bei 25°.

Die Zeit, nötig für die Einstellung des Gleichgewichts, war bei den aus Phenol, Kalk und Wasser zusammengesetzten Komplexen sehr lang und die feste Phase kristallisierte niemals schön aus, sondern hatte immer dasselbe Aussehen wie der Kalk, so dass sie niemals völlig trocken gesaugt werden konnte. Dazu kamen noch dieselben Schwierigkeiten, die im zweiten Kapitel beschrieben sind und ich habe infolge aller dieser Umstände trotz der grossen Menge Bestimmungen, keine

[1]) Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 71 (1906).

absolute Gewissheit betreffs der Zusammensetzung der festen Phasen erhalten können.

Die festen Phasen sind bei 25°: Phenol, $Ca(OH)_2$ und die ternäre Verbindung:

$$H_3 = (C_6H_5O)_2\,Ca\,.\,3\,H_2O.$$

Die Resultate der in diesem System ausgeführten Bestimmungen sind in der Tabelle 4 in Molprozenten zusammengestellt und die Fig. 7 ist mit deren Hilfe gezeichnet.

Tabelle 4.

Das System Wasser—Phenol—$Ca(OH)_2$.

Zusammensetzung in Molprozenten bei 25° [$H_3 = (C_6H_5O)_2\,Ca\,.\,3\,H_2O$].

Nr.	der Wasserschicht		der Phenolschicht	
	% Phenol	% $\frac{Ca(OH)_2}{2}$	% Phenol	% $\frac{Ca(OH)_2}{2}$
1	1·79	0	32·33	0
2	2·16	0·14	23·08	0·37
3	2·76	0·23	18·48	0·54

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% Phenol	% $\frac{Ca(OH)_2}{2}$	% Phenol	% $\frac{Ca(OH)_2}{2}$	
4	74·27	0	—	—	Phenol
5	74·06	1·38	—	—	„
6	75·25	3·60	80·98	7·08	Phenol + H_3
7	68·25	4·08	57·18	18·93	H_3
8	53·19	7·56	48·66	17·76	„
9	38·38	8·21	39·17	15·15	„
10	35·56	8·30	36·02	17·06	„
11	30·26	8·67	29·99	10·90	„
12	25·19	7·79	23·34	10·52	„
13	16·72	6·95	16·27	7·91	„
14	12·41	6·47	12·79	8·05	„
15	11·03	6·12	11·66	7·17	„
16	7·65	5·16	9·12	8·42	„
17	4·82	4·20	4·87	4·71	„
18	2·63	2·63	5·18	9·08	$H_3 + Ca(OH)_2$
19	2·11	2·19	—	—	$Ca(OH)_2$ [1]
20	1·25	1·35	—	—	„
21	0·40	0·46	—	—	„
22 [2]	0	0·06	—	—	„

[1]) Obschon bei den Lösungen 19—20 die entsprechenden Reste nicht analysiert sind, konnte aus den Zusammensetzungen der ursprünglichen Komplexe abgeleitet werden, dass hier $Ca(OH)_2$ die feste Phase war.

[2]) Umgerechnet nach der in den Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 518

Als Komponenten sind: H_2O, C_6H_5OH und $\frac{Ca(OH)_2}{2}$ angenommen; der vierte Eckpunkt des Quadrates wird von $\frac{(C_6H_5O)_2Ca}{2}$ gebildet (vgl. Einleitung).

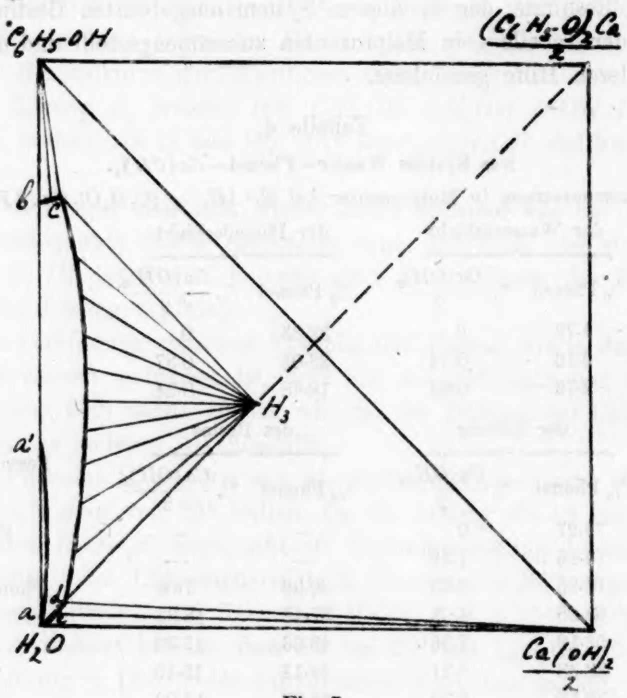


Fig. 7.

Den Punkt, der das Phenolat $(C_6H_5O)_2Ca \cdot 3\,H_2O$ (hier eigentlich: $\frac{(C_6H_5O)_2Ca}{2} \cdot 1^1/_2 H_2O$) darstellt, findet man, wenn man die Formel schreibt:

$$(C_6H_5OH)_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O \quad \text{oder:} \quad 2\,C_6H_5OH \cdot 2\,\frac{Ca(OH)_2}{2} \cdot H_2O.$$

Die Verbindung enthält also, auf die Gesamtmenge eines Mols: $^2/_5$ Mol C_6H_5OH, $^2/_5$ Mol $\frac{Ca(OH)_2}{2}$ und $^1/_5$ Mol H_2O.

Die Isotherme von 25° besteht aus vier Kurven:

---

angegebenen Löslichkeit bei 20° und 30° [Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. 1897, 818; Ref. C. 1897, II, 932].

1. der Binodalkurve aa',
2. „ Sättigungskurve bc des festen Phenols,
3. „ „ cd von $H_3 = (C_6H_5O)_2 Ca . 3 H_2O$,
4. „ „ de „ $Ca(OH)_2$.

Die Lösung c, welche mit C_6H_5OH und $(C_6H_5O)_2 Ca . 3 H_2O$ zugleich gesättigt ist, enthält (Nr. 6 der Tabelle): 75·25 Mol-% C_6H_5OH und 3·60 Mol-% $\frac{Ca(OH)_2}{2}$.

Der oberhalb der Geraden $H_2O—H_3$ liegende Teil der Kurve cd wendet wieder ihre konkave Seite der Binodalkurve zu.

Die Lösung d, welche mit $H_3 + Ca(OH)_2$ gesättigt ist, enthält: 2·63 Mol-% C_6H_5OH und 2·63 Mol-% $\frac{Ca(OH)_2}{2}$ (Nr. 18). Der Punkt d liegt also genau auf der Geraden $H_2O—H_3$. Dies bedeutet, dass Wasser von 25° das Phenolat noch eben unzersetzt lässt. Erhöht oder erniedrigt man jedoch die Temperatur ein wenig, dann wird die Verbindung durch Wasser zersetzt unter Abscheidung festen Kalks. Das Phenolat kann dann nur in Lösungen, die einen Überschuss an Phenol enthalten, unzersetzt bleiben. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die unvermeidlichen kleinen Temperaturschwankungen des Thermostats, wodurch das Phenolat abwechselnd gebildet und zersetzt wurde, die im Anfang dieses Kapitels beschriebenen Schwierigkeiten bei der Herstellung der richtigen Komplexe verursacht haben.

Aus der Zusammensetzung der Lösung d [12·05 Gew.-% C_6H_5OH und 4·74 Gew.-% $Ca(OH)_2$] lässt sich berechnen, dass die bei 25° mit $(C_6H_5O)_2 Ca . 3 H_2O$ gesättigte Lösung 14·5% des anhydrischen Phenolats enthält.

VI. Das System Wasser—Phenol—$Ba(OH)_2$ bei 25°.

Die festen Phasen sind bei 25°: Phenol, das Hydrat $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$ und die ternäre Verbindung:

$$H_4 = (C_6H_5O)_2 Ba . 4 H_2O.$$

Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 5 zusammengestellt und in der Fig. 8 graphisch dargestellt.

Die Eckpunkte des Quadrates sind hier: H_2O, C_6H_5OH, $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ und $\frac{(C_6H_5O)_2 Ba}{2}$.

Die Punkte, welche die Verbindungen $(C_6H_5O)_2 Ba . 4 H_2O$ und

Tabelle 5.

Das System Wasser—Phenol—$Ba(OH)_2$.

Zusammensetzung in Molprozenten bei 25° [$H_4 = (C_6H_5O)_2Ba \cdot 4H_2O$].

Nr.	der Wasserschicht		der Phenolschicht	
	% Phenol	% $\frac{Ba(OH)_2}{2}$	% Phenol	% $\frac{Ba(OH)_2}{2}$
1	1·79	0	32·33	0
2	1·89	0·05	28·84	0·12
3	2·48	0·20	19·82	0·47
4	3·70	0·30	14·46	0·56

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% Phenol	% $\frac{Ba(OH)_2}{2}$	% Phenol	% $\frac{Ba(OH)_2}{2}$	
5	74·27	0	—	—	Phenol
6	73·48	3·28	—	—	„
7	70·36	4·94	86·08	2·94	„
8	70·74	5·04	78·24	5·01	Phenol + H_4
9	69·61	4·98	54·69	10·40	H_4
10	50·25	7·06	46·93	11·67	„
11	33·57	7·53	—	—	„
12	19·25	6·70	21·38	10·79	„
13	14·44	5·89	15·91	8·15	„
14	12·03	5·44	15·88	11·16	„
15	4·78	3·67	7·51	6·64	„
16	3·59	3·30	—	—	„
17	3·17	3·29	—	—	„
18	3·06	3·63	5·09	8·62	$H_4 + Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$
19	3·07	3·62	4·45	8·87	„
20	2·51	3·09	1·49	9·89	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$
21	1·48	2·19	0·68	12·11	„
22	0·76	1·54	0·30	12·50	„
23 [1])	0	0·99	—	—	„

$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ darstellen $\left(\right.$eigentlich $\frac{(C_6H_5O_2)Ba}{2} \cdot 2H_2O$ und $\left.\frac{Ba(OH)_2}{2} \cdot 4H_2O\right)$ findet man in der folgenden Weise:

$\frac{(C_6H_5O)_2Ba}{2} \cdot 2H_2O$ enthält 33·33 Mol-% C_6H_5OH und 33·33 Mol-%

[1]) Umgerechnet nach der in den Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 524, angegebenen Löslichkeit bei 20° und 30° (Rosenstiehl u. Rühlmann, Bull. Soc. Mulhouse, **40**, 153; J. 1870, 314; Gm.-Kr. II, I, S. 260).

$\frac{Ba(OH)_2}{2}$; $\frac{Ba(OH)_2}{2} \cdot 4H_2O$ enthält 20 Mol-% $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ und 80 Mol-% H_2O. (Man bedenke wieder, dass der Punkt, mit $\frac{Ba(OH)_2}{2} \cdot 4H_2O$ bezeichnet, $^1/_5$ Mol dieses Hydrats angibt und der Punkt H_4, $^1/_3$ Mol der Verbindung $\frac{(C_6H_5O)_2Ba}{2} \cdot 2H_2O$).

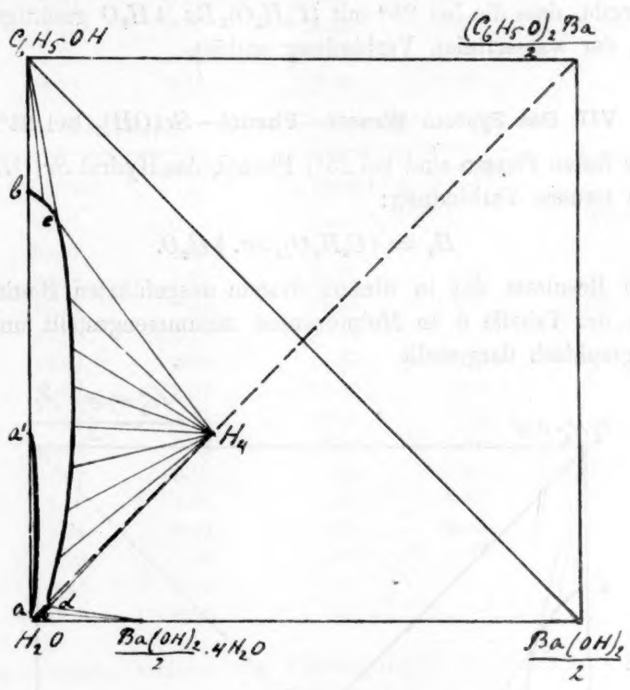


Fig. 8.

Die Isotherme von 25° besteht aus vier Kurven:

1. der Binodalkurve aa',
2. „ Sättigungskurve bc des Phenols,
3. „ „ cd von $H_4 = (C_6H_5O)_2Ba \cdot 4H_2O$,
4. „ „ de „ $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

Die Lösung c, welche mit Phenol und Phenolat gesättigt ist, enthält (Nr. 8 in der Tabelle): 70·74 Mol-% C_6H_5OH und 5·04 Mol-% $\frac{Ba(OH)_2}{2}$.

Die Lösung d, welche mit dem Phenolate und $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$

gesättigt ist, enthält (Nr. 18 und 19): 3·06 Mol-% C_6H_5OH und 3·63 Mol-% $\frac{Ba(OH)_2}{2}$.

Die Verbindung H_4 ist ohne Zersetzung in Wasser von 25° löslich. Ihre Löslichkeit bei dieser Temperatur kann ungefähr aus der Zusammensetzung der Lösung Nr. 17, die 13·16 Gew.-% C_6H_5OH und 12·46 Gew.-% $Ba(OH)_2$ enthält, abgeleitet werden. Eine einfache Rechnung ergibt, dass die bei 25° mit $(C_6H_5O)_2Ba \,.\, 4H_2O$ gesättigte Lösung ± 23 % der wasserfreien Verbindung enthält.

VII. Das System Wasser—Phenol—$Sr(OH)_2$ bei 25°.

Die festen Phasen sind bei 25°: Phenol, das Hydrat $Sr(OH)_2 \,.\, 8H_2O$ und die ternäre Verbindung:

$$H_4 = (C_6H_5O)_2Sr \,.\, 4H_2O.$$

Die Resultate der in diesem System ausgeführten Bestimmungen sind in der Tabelle 6 in Molprozenten zusammengestellt und in der Fig. 9 graphisch dargestellt.

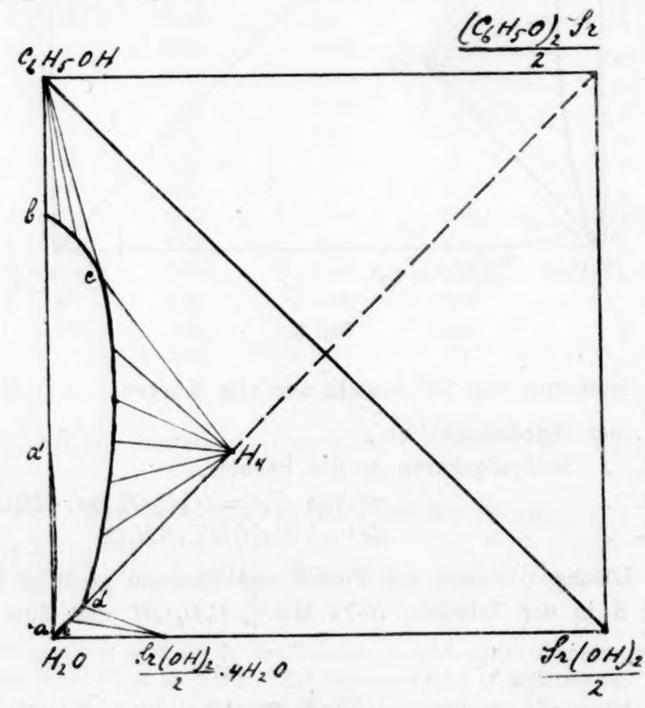


Fig. 9.

Tabelle 6.

Das System Wasser—Phenol—$Sr(OH)_2$.

Zusammensetzung in Molprozenten bei 25° [$H_4 = (C_6H_5O)_2Sr \cdot 4H_2O$].

Nr.	der Wasserschicht		der Phenolschicht	
	% Phenol	% $\frac{Sr(OH)_2}{2}$	% Phenol	% $\frac{Sr(OH)_2}{2}$
1	1·79	0	32·33	0
2	2·05	0·12	24·41	0·31
3	2·37	0·17	21·12	0·43
4	2·72	0·22	18·72	0·50
5	4·50	0·34	12·92	0·55

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% Phenol	% $\frac{Sr(OH)_2}{2}$	% Phenol	% $\frac{Sr(OH)_2}{2}$	
6	74·27	0	—	—	Phenol
7	69·91	3·54	—	—	„
8	65·46	6·17	75·79	4·67	„
9	63·77	9·62	64·55	16·76	Phenol + H_4
10	47·30	11·16	—	—	H_4
11	24·84	9·38	24·67	11·65	„
12	20·24	8·87	20·99	10·43	„
13	9·67	6·82	10·39	7·73	„
14	6·04	6·12	7·51	9·26	$H_4 + Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$
15	5·52	5·58	2·71	12·86	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$
16	4·80	4·86	3·33	9·47	„
17	3·74	3·83	1·93	11·66	„
18	1·28	1·48	0·71	9·70	„
19	0·49	0·72	—	—	„
20[1]	0	0·30	—	—	„

Die Punkte, welche die Verbindungen $(C_6H_5O)_2Sr \cdot 4H_2O$ (hier $\frac{(C_6H_5O)_2Sr}{2} \cdot 2H_2O$) und $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (hier $\frac{Sr(OH)_2}{2} \cdot 4H_2O$) darstellen, findet man in genau derselben Weise wie die entsprechenden Punkte des vorigen Systems.

Die Isotherme von 25° besteht aus vier Kurven:

1. der Binodalkurve aa',
2. „ Sättigungskurve bc des Phenols,
3. „ „ cd von $H_4 = (C_6H_5O)_2Sr \cdot 4H_2O$,
4. „ „ de „ $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

[1]) Umgerechnet nach der in den Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 571 angegebenen Löslichkeit bei 20° und 30° [Scheibler u. Sidersky, N. Zeitschr. d. Rübenzuckerind. 7, 258 (1881); Ref. C. 1882, 33].

Die Lösung *c*, welche mit $C_6H_5OH + H_4$ gesättigt ist, enthält (Nr. 9 in der Tabelle): 63·77 Mol-% C_6H_5OH und 9·62 Mol-% $\frac{Sr(OH)_2}{2}$.

Der Punkt *d*, welcher die Lösung darstellt, die mit $H_4 + Sr(OH)_2 . 8\,H_2O$ gesättigt ist, liegt nur wenig unterhalb der Geraden $H_2O - H_4$. Diese Lösung enthält (Nr. 14): 6·04 Mol-% C_6H_5OH und 6·12 Mol-% $\frac{Sr(OH)_2}{2}$.

Die Verbindung $H_4 = (C_6H_5O)_2Sr . 4\,H_2O$ ist in Wasser von 25° ohne Zersetzung löslich. Ihre Löslichkeit kann man ungefähr aus der Zusammensetzung der Lösung *d* (22·52 Gew.-% C_6H_5OH und 14·75 Gew.-% $Sr(OH)_2$) berechnen. Es stellt sich dann heraus, dass die mit $(C_6H_5O)_2Sr . 4\,H_2O$ gesättigte Lösung bei 25° ± 33 % des anhydrischen Phenolates enthält.

Bei einer kleinen Temperaturerhöhung oder -erniedrigung wird der Punkt *d* im Dreieck $H_2O - C_6H_5OH - \frac{(C_6H_5O)_2Sr}{2}$ fallen. Dann wird das Phenolat also nicht ohne Zersetzung in Wasser löslich sein und es scheidet sich dabei das Hydrat $Sr(OH)_2 . 8\,H_2O$ aus.

VIII. Das System Wasser—Resorcin—KOH bei 30°.

Die festen Phasen sind bei 30°: Resorcin, das Hydrat $K_2 = KOH . 2\,H_2O$ (wahrscheinlich auch das Hydrat: $K_1 = KOH . H_2O$ und KOH) und die beiden ternären Verbindungen:

$$Z_2 = C_6H_4(OH)(OK) . 2\,H_2O \text{ und } H_4 = C_6H_4(OK)_2 . 4\,H_2O.$$

Die Resultate der ausgeführten Bestimmungen sind in der Tabelle 7 zusammengestellt und in der Fig. 10 graphisch dargestellt.

Die Eckpunkte des Quadrates sind hier H_2O, KOH, $\frac{C_6H_4(OH)_2}{2}$ und $\frac{C_6H_4(OK)_2}{2}$.

Die Punkte, welche feste Phasen darstellen, findet man in der folgenden Weise:

$\frac{C_6H_4(OK)_2}{2} \cdot 2\,H_2O$ enthält 33·33 Mol-% $\frac{Res}{2}$ und 33·33 Mol-% KOH,

$\frac{C_6H_4(OH)(OK)}{2}$ enthält 100 Mol-% $\frac{Res}{2}$ und 50 Mol-% KOH,

$\frac{C_6H_4(OH)(OK)}{2} \cdot H_2O$ enthält 50 Mol-% $\frac{Res}{2}$ und 25 Mol-% KOH,

$KOH . 2\,H_2O$ enthält 33·33 Mol-% KOH und 66·67 Mol-% H_2O,

$KOH . H_2O$ enthält 50 Mol-% KOH und 50 Mol-% H_2O.

Tabelle 7.

Das System Wasser—Resorcin—*KOH*.

Zusammensetzung in Molprozenten bei 30°.

$(Z_2 = C_6H_4(OH)(OK).2H_2O;\ H_4 = C_6H_4(OK)_2.4H_2O)$

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	$\% \frac{Res}{2}$	$\% KOH$	$\% \frac{Res}{2}$	$\% KOH$	
1	38·81	0	—	—	Resorcin
2	46·80	3·26	62·08	2·40	„
3	57·30	6·85	59·73	5·49	„
4	69·06	10·13	71·19	9·92	„
5	50·27	16·95	51·04	19·61	Z_2
6	36·85	16·40	46·03	21·82	„
7	33·00	16·63	—	—	„
8	26·71	17·62	40·04	22·25	„
9	25·66	17·84	33·85	22·76	$Z_2 + H_4$
10	25·62	17·85	30·52	25·28	„
11	22·44	17·41	24·91	21·30	H_4
12	18·29	16·64	—	—	„
13	16·11	16·07	—	—	„
14	11·58	16·44	22·61	24·78	„
15	6·68	17·71	21·58	26·32	„
16	1·45	22·71	12·66	26·79	„
17	0·71	26·49	17·17	35·99	„
18	0·76	29·99	3·01	37·38	$H_4 + KOH$ (?)
19	0·74	29·95	1·77	36·94	„
20	0·74	30·13	0·57	37·67	KOH (?)
21	0·31	29·88	0·17	38·89	$KOH.H_2O$ (?)
22	0·17	29·70	0·10	37·78	„
23 [1])	0	28·80	—	—	$KOH.2H_2O$

Man kann die Punkte, welche obige Verbindungen darstellen, nun leicht in der Figur angeben. Auch kann man den Punkt Z_2 finden, wenn man sich die Verbindung $\frac{C_6H_4(OH)(OK)}{2} \cdot H_2O$ aus 1 Mol $\frac{C_6H_4(OH)_2}{2}$ und 1 Mol $KOH.H_2O$ zusammengesetzt denkt. Der Punkt liegt also auf der Geraden $\frac{Res}{2} - K_1$ und weil er auch auf der Geraden $H_2O - \frac{C_6H_4(OH)(OK)}{2}$ liegt, bildet er den Schnittpunkt dieser beiden

[1]) Umgerechnet nach der in den Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 546 angegebenen Löslichkeit bei 30° [Pickering, Journ. Chem. Soc. 63, 908 (1893)].

Geraden. Ebenso liegt H_4 im Schnittpunkt der Geraden $\frac{Res}{2} - K_1$ und $H_2O - \frac{C_6H_4(OK)_2}{2}$.

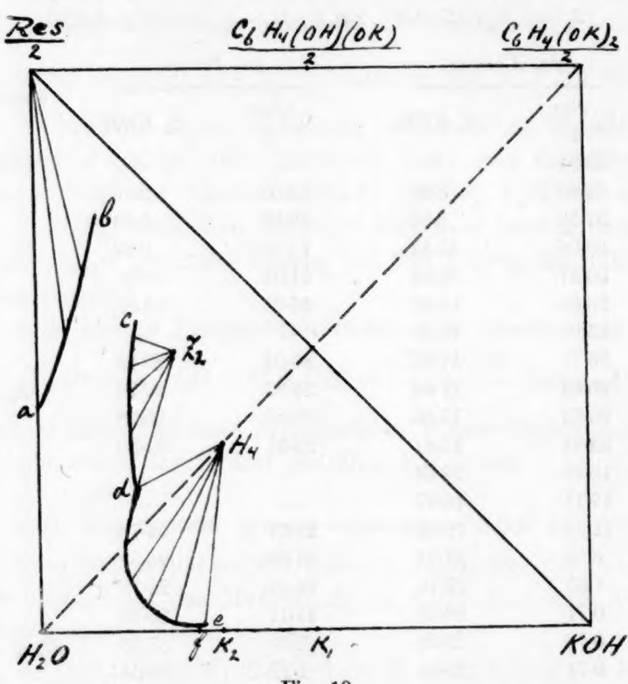


Fig. 10.

(Man bedenke jedoch, dass der Punkt K_2: $^1/_3$ Mol $K_2 = KOH.2H_2O$, der Punkt K_1: $^1/_2$ Mol $K_1 = KOH.H_2O$ darstellt, indem die Punkte, die mit $\frac{C_6H_4(OH)(OK)}{2}$, Z_2 und H_4 bezeichnet sind, bzw. 1, $^1/_2$ und $^1/_3$ Mol der Verbindungen $\frac{C_6H_4(OH)(OK)}{2}$, $\frac{C_6H_4(OH)(OK)}{2} \cdot H_2O$ und $\frac{C_6H_4(OK)_2}{2} \cdot 2H_2O$ angeben.)

Die Isotherme von 30° besteht aus den folgenden Kurven:

1. der Sättigungskurve *ab* des Resorcins,
2. „ „ *cd* von $Z_2 = C_6H_4(OH)(OK).2H_2O$,
3. „ „ *de* „ $H_4 = C_6H_4(OK)_2.4H_2O$,

weiter wahrscheinlich aus Sättigungskurven von KOH und $K_1 = KOH.H_2O$ und jedenfalls aus einer Sättigungskurve von $K_2 = KOH.2H_2O$.

Eine Binodalkurve fehlt in diesem System, wenigstens bei 30°.

Die Kurve *ab* steigt von *a* aus ziemlich steil nach oben; die Flüssigkeiten, mit Resorcin gesättigt, enthalten also verhältnismässig viel mehr Resorcin, wenn sie auch mehr KOH enthalten. Den weiteren Lauf der Kurve *ab* habe ich, wegen der sirupähnlichen Konsistenz der Lösungen, die einen hohen Gehalt an Resorcin und KOH haben, nicht bestimmen können. Wahrscheinlich setzt sich die Kurve *ab* bis auf die Gerade $\frac{Res}{2} - \frac{C_6H_4(OK)_2}{2}$ fort. Auch die Kurve *cd* hat nicht weiter nach oben fortgesetzt werden können. Auch diese Kurve endet wahrscheinlich auf der Geraden $\frac{Res}{2} - \frac{C_6H_4(OK)_2}{2}$.

Die Lösung *d*, mit Z_2 und H_4 zugleich gesättigt, enthält (Nr. 9 und 10 der Tabelle): 25·64 Mol-% $\frac{Res}{2}$ und 17·85 Mol-% KOH.

Der Punkt *e* enthält (Nr. 18 und 19): 0·75 Mol-% $\frac{Res}{2}$ und 29·97 Mol-% KOH. Gemäss der Lage des Punktes, der den entsprechenden Rest angibt, kann die Lösung *e* weder bloss mit H_4, noch mit $H_4 + K_2$, noch bloss mit K_2 gesättigt sein, sondern muss entweder mit $H_4 + K_1 = KOH.H_2O$, oder mit $H_4 + KOH$ im Gleichgewicht sein. Auch die Lösungen Nr. 20, 21 und 22 können nicht mit $KOH.2H_2O$, sondern müssen mit $KOH.H_2O$ oder (und) KOH gesättigt sein. Das Hydrat $KOH.2H_2O$ wird also von Resorcin ganz oder teilweise entwässert. Infolge der Beschaffenheit der entsprechenden Reste habe ich angenommen, dass die Lösungen Nr. 18 und 19 mit $H_4 + KOH$, die Lösung Nr. 20 mit KOH und die Lösungen Nr. 21 und 22 mit $KOH.H_2O$ gesättigt sind. Die Lösung Nr. 23, die kein Resorcin enthält, ist natürlich mit $K_2 = KOH.2H_2O$ gesättigt. Der wahrscheinliche Lauf der Isotherme zwischen den Punkten *e* und *f* ist in der Fig. 11 schematisch dargestellt.

Aus der Fig. 10 sieht man sofort, was geschehen wird, wenn man Resorcin und eine bei 30° mit $KOH.2H_2O$ gesättigte wässerige Lösung (Punkt *f*), oder eine bei 30° gesättigte Resorcinlösung (Punkt *a*) und $KOH.2H_2O$, bzw. KOH, oder eine bei 30° mit $KOH.2H_2O$ und eine bei derselben Temperatur mit Resorcin gesättigte Lösung vermischt. Es ist hierbei bemerkenswert, dass sich die Verbindung $Z_2 = C_6H_4(OH)(OK).2H_2O$ nicht bildet, wenn man die Lösung *a* mit der Lösung *f* oder mit $KOH.2H_2O$ vermischt. Nur beim Zusatz des wasserfreien KOH zur Lösung *a* kann die Verbindung Z_2 entstehen.

Die Verbindungen Z_2 und H_4 sind ohne Zersetzung in Wasser von

30^0 löslich. Ihre Löslichkeit kann man ungefähr aus der Zusammensetzung der Lösungen 7 und 13 ableiten, da die Punkte, welche diese Lösungen in der Figur darstellen, nahezu auf der Geraden $H_2O - Z_2$, bzw. $H_2O - H_4$ liegen. Da diese Lösungen 49·66 Gew.-% *Res* und

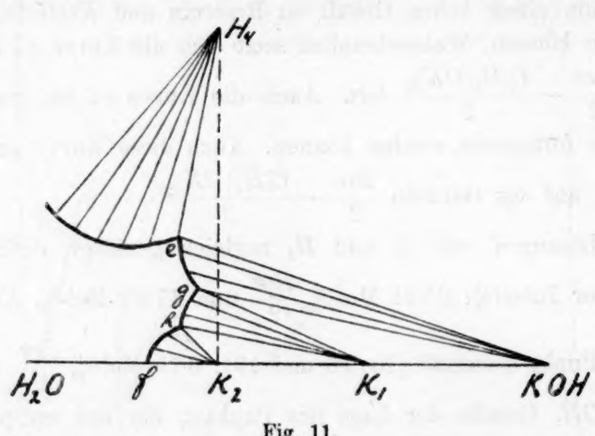


Fig. 11.

25·52 Gew.-% *KOH*, bzw. 29·45 Gew.-% *Res* und 29·96 Gew.-% *KOH* enthalten, berechnet man, dass die bei 30^0 mit $C_6H_4(OH)(OK).2H_2O$ gesättigte Lösung ± 67% der wasserfreien Verbindung und die mit $C_6H_4(OK)_2.4H_2O$ gesättigte Lösung ± 50% der wasserfreien Verbindung enthält.

IX. Das System Wasser—Resorcin—$Ba(OH)_2$ bei 30^0.

Die mit dem Resorcinat gesättigten Lösungen kristallisierten schlecht; auch waren nur wenige Punkte der Sättigungskurve des Resorcinates mit Hilfe von $Ba(OH)_2.8H_2O$ zusammenzusetzen: für die meisten war eine wasserärmere Verbindung nötig. Ich versuchte, ob sich BaO dazu verwenden liess; dieses war jedoch zu unrein und ausserdem bildeten sich schon bald dieselben sirupähnlichen Flüssigkeiten, wie im vorigen System. Infolge dieser Ursachen haben von der Sättigungskurve des Resorcinates nur wenige Punkte bestimmt werden können und habe ich überdies keine Sicherheit betreffs der Zusammensetzung des Resorcinates erhalten können.

Die festen Phasen sind bei 30^0: Resorcin, das Hydrat $Ba(OH)_2.8H_2O$ und die ternäre Verbindung:

$$H_2 = C_6H_4O_2Ba.2H_2O\,(?).$$

Die Resultate der in diesem System ausgeführten Bestimmungen

sind in der Tabelle 8 in Molprozenten zusammengestellt und in der Fig. 12 graphisch dargestellt.

Tabelle 8.

Das System Wasser—Resorcin—$Ba(OH)_2$.

Zusammensetzung in Molprozenten bei 30° ($H_2 = C_6H_4O_2Ba \,.\, 2\,H_2O$)

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% $\frac{Res}{2}$	% $\frac{Ba(OH)_2}{2}$	% $\frac{Res}{2}$	% $\frac{Ba(OH)_2}{2}$	
1	38·81	0	—	—	Resorcin
2	40·71	3·30	61·25	2·15	„
3	43·63	6·86	—	—	„
4	47·75	10·42	53·66	9·60	„
5	20·44	14·21	28·56	23·40	H_2
6	18·00	14·45	26·08	23·06	„
7	13·96	14·56	18·74	21·20	$H_2 + Ba(OH)_2 . 8H_2O$
8	9·40	10·38	7·59	12·30	$Ba(OH)_2 . 8H_2O$
9	5·77	6·62	—	—	„
10	4·37	5·29	2·74	10·89	„
11	2·45	3·42	—	—	„
12[1]	0	1·17	—	—	„

Die Eckpunkte des Quadrates sind hier H_2O, $\frac{Ba(OH)_2}{2}$, $\frac{Res}{2}$ und $\frac{C_6H_4O_2Ba}{2}$.

Die Lage des Punktes H_2 findet man, indem man die Verbindung $\frac{C_6H_4O_2Ba}{2} \cdot H_2O$ aus 1 Mol $\frac{Res}{2}$ und 1 Mol $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ zusammengesetzt denkt. Der Punkt H_2 liegt also auf der Geraden $\frac{Res}{2} - \frac{Ba(OH)_2}{2}$, und weil er auch auf der Geraden $H_2O - \frac{C_6H_4O_2Ba}{2}$ liegt, bildet er den Schnittpunkt dieser beiden Geraden. Man bedenke jedoch, dass der Punkt H_2 nur $^1/_2$ Mol $\frac{C_6H_4O_2Ba}{2} \cdot H_2O$ darstellt.

Die Isotherme von 30° besteht aus drei Kurven:

1. der Sättigungskurve *ab* des Resorcins,
2. „ „ *cd* von $H_2 = C_6H_4O_2Ba \,.\, 2H_2O$ (?),
3. „ „ *de* „ $Ba(OH)_2 \,.\, 8\,H_2O$.

[1]) Umgerechnet nach der in den Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 524 angegebenen Löslichkeit bei 30° (Rosenstiehl und Rühlmann, Bull. Soc. Mulhouse, **40**, 153; J. 1870, 314; Gm.-Kr. II, I, S. 260).

Wegen der Schwierigkeit, mehrere Punkte der Kurven *ab* und *cd* zu finden, habe ich nicht nachweisen können, ob diese Kurven sich innerhalb des Dreiecks $H_2O - \frac{Res}{2} - \frac{Ba(OH)_2}{2}$ schneiden. Vielleicht treten auch noch andere feste Phasen mit ihren Sättigungskurven auf.

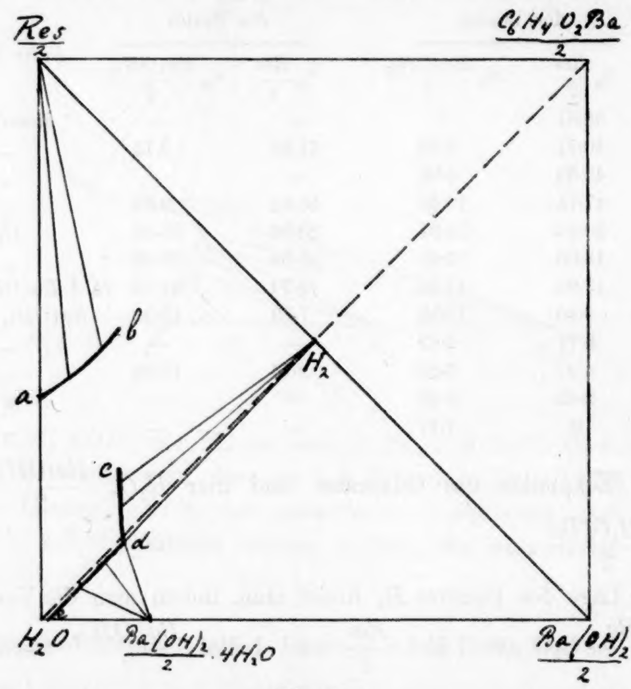


Fig. 12.

Die Lösung *d*, mit $H_2 + Ba(OH)_2 . 8H_2O$ gesättigt, enthält (Nr. 7 der Tabelle): 13·96 Mol-% $\frac{Res}{2}$ und 14·56 Mol-% $\frac{Ba(OH)_2}{2}$. Obschon der Punkt *d* nur wenig unterhalb der Geraden $H_2O - H_2$ liegt, kann man doch mit Gewissheit sagen, dass das Resorcinat bei 30° ohne Zersetzung in Wasser löslich ist.

Vergleicht man den Gehalt an $Ba(OH)_2$ der Lösung *e*, welche die bei 30° mit $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ gesättigte wässerige Lösung angibt, mit dem Barytgehalt der Lösung *d* (bzw. 1·17 und 14·56 Mol-% $\frac{Ba(OH)_2}{2}$), so stellt sich heraus, dass die Löslichkeit des Baryts unter dem Einflusse des Resorcins stark zunimmt. In der Figur erkennt man es daran, dass die Kurve *ed* stark nach rechts aufsteigt.

Aus der Figur geht auch hervor, dass man beim Zusatz des Hydrats $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ an die mit Resorcin gesättigte Lösung a keinen Niederschlag eines Baryumresorcinates erhält.

Durch graphische Interpolation findet man, dass die bei 30° mit $C_6H_4O_2Ba . 2H_2O$ gesättigte Lösung 24 Gew.-% Resorcin und 37·2 Gew.-% $Ba(OH)_2$ enthält, und es lässt sich daraus berechnen, dass diese Lösung ± 53·5 % der anhydrischen Verbindung enthält.

X. Zusammenfassung.

Es wurden die heterogenen Gleichgewichte in den nachfolgenden Systemen untersucht:

1. dem System: Wasser—Phenol—$NaOH$ bei 25°,
2. „ „ „ „ KOH „ „ ,
3. „ „ „ „ $LiOH$ „ „ ,
4. „ „ „ „ $Ca(OH)_2$ „ „ ,
5. „ „ „ „ $Ba(OH)_2$ „ „ ,
6. „ „ „ „ $Sr(OH)_2$ „ „ ,
7. „ „ „ —Resorcin—KOH bei 30°,
8. „ „ „ „ $Ba(OH)_2$ „ „ .

Die erhaltenen Resultate sind in Molprozenten in Tabellen zusammengestellt und mit deren Hilfe sind graphische Darstellungen der Gleichgewichte entworfen.

Die ersten sechs Systeme weisen in ihrer graphischen Darstellung eine Binodalkurve auf. Diese Kurve stellt die aus Wasser, Phenol und einer Base zusammengesetzten Flüssigkeitspaare dar, die bei 25° gegenseitig gesättigt sind. Das innerhalb der Binodalkurve gelegene Entmischungsgebiet ist bei allen Systemen nur sehr klein; schon nach dem Zusatz einer ganz kleinen Menge der Base verschwindet also die Entmischung im binären System Wasser—Phenol.

Bei allen untersuchten Systemen tritt eine aus mehreren Kurven gebildete Isotherme auf. Sie stellt die Lösungen dar, welche bei 25°, bzw. 30° mit den verschiedenen festen Phasen gesättigt sind.

Die festen Phasen sind: Phenol, bzw. Resorcin, Phenolate, bzw. Resorcinate, und die hydratierte Base. (Im siebenten System kommt vielleicht auch das anhydrische KOH als feste Phase dazu.) Da das Hydrat $(C_6H_5OH)_2 . H_2O$ des Phenols schon bei 15·8° schmilzt, so kann es in der Isotherme von 25° nicht auftreten.

Die aufgefundenen Phenolate und Resorcinate sind:

Phenolate bei 25°.	„Saure" Phenolate bei 25°.
$C_6H_5ONa \cdot 3H_2O$	$C_6H_5ONa \cdot 2C_6H_5OH$
$C_6H_5OK \cdot 2H_2O$	$C_6H_5OK \cdot 3C_6H_5OH$
$C_6H_5OLi \cdot 2H_2O$	
$(C_6H_5O)_2Ca \cdot 3H_2O$	
$(C_6H_5O)_2Ba \cdot 4H_2O$	
$(C_6H_5O)_2Sr \cdot 4H_2O$	

Resorcinate bei 30°.	„Saure" Resorcinate bei 30°.
$C_6H_4(OK)_2 \cdot 4H_2O$	$C_6H_4(OH)(OK) \cdot 2H_2O$
$C_6H_4O_2Ba \cdot 2H_2O$ (?)	

(Das Fragezeichen bedeutet, dass die Zusammensetzung des Baryumresorcinates unsicher ist.)

Aus obiger Tabelle geht hervor, dass „basische" Phenolate bei 25° und „basische" Resorcinate bei 30° nicht gefunden sind.

Die erhaltenen Verbindungen sind bei der Untersuchungstemperatur ohne Zersetzung in Wasser löslich. Man ersieht das in den Figuren leicht daraus, dass die Gerade H_2O-Verbindung die Sättigungskurve derselben Verbindung schneidet. Die Phenolate: $(C_6H_5O)_2Ca \cdot 3H_2O$ und $(C_6H_5O)_2Sr \cdot 4H_2O$ werden jedoch bei einer kleinen Temperaturerhöhung oder -erniedrigung von Wasser zersetzt unter Abscheidung der betreffenden Base.

Die Löslichkeit der Phenolate bei 25° und die der Resorcinate bei 30° ist in der nachfolgenden Tabelle annähernd angegeben.

Löslichkeit (in Gew.-%) der Phenolate in Wasser bei 25°.

			% Anhydr. Phenolat
$C_6H_5ONa \cdot 3H_2O$	42·32 % Phenol	18·74 % $NaOH$	± 53
$C_6H_5OK \cdot 2H_2O$	39·85 „ „	24·62 „ KOH	± 57
$C_6H_5OLi \cdot 2H_2O$	11·16 „ „	3·17 „ $LiOH$	± 12·5
$(C_6H_5O)_2Ca \cdot 3H_2O$	12·05 „ „	4·74 „ $Ca(OH)_2$	± 14·5
$(C_6H_5O)_2Ba \cdot 4H_2O$	13·16 „ „	12·46 „ $Ba(OH)_2$	± 23
$(C_6H_5O)_2Sr \cdot 4H_2O$	22·52 „ „	14·75 „ $Sr(OH)_2$	± 33

Löslichkeit (in Gew.-%) der „sauren" Phenolate in Wasser bei 25°.

			% Anhydr. Phenolat
$C_6H_5ONa \cdot 2C_6H_5OH$	76·32 % Phenol	10·32 % $NaOH$	± 80
$C_6H_5OK \cdot 3C_6H_5OH$	72·4 „ „	10·8 „ KOH	± 80

Löslichkeit (in Gew.-%) der Resorcinate in Wasser bei 30°.

			% Anhydr. Resorcinat
$C_6H_4(OK)_2 . 4H_2O$	29·45 % Res.	29·96 % KOH	± 50
$C_6H_4O_2Ba . 2H_2O$ (?)	24 „ „	37·2 „ $Ba(OH)_2$	± 53·5

Löslichkeit (in Gew.-%) der „sauren" Resorcinate in Wasser bei 30°.

			% Anhydr. Resorcinat
$C_6H_4(OH)(OK) . 2H_2O$	49·66 % Res.	25·52 % KOH	± 67

Aus den verschiedenen Systemen geht hervor, dass beim Zusatz einer Base zu einer wässerigen Phenollösung das Phenol schliesslich grossenteils als Phenolat aus der Lösung verdrängt wird. Um dies einzusehen, vergleichen wir die Löslichkeit des Phenols in reinem Wasser mit der Löslichkeit in der mit Phenolat und Base gesättigten Lösung. Wir werden diese Lösung kurz „Grenzlösung" nennen. (In den Systemen Wasser—Phenol—$NaOH$ und Wasser—Phenol—KOH ist diese Grenzlösung nicht bestimmt. Ich werde für diese Systeme die phenolärmste Lösung, welche noch mit dem Phenolate gesättigt ist, als „Grenzlösung" bezeichnen. Der hierbei gemachte Fehler ist infolge des geringen Phenolgehalts dieser Lösung nur klein.)

Löslichkeit (in Gew.-%) bei 25°.

Phenol in Wasser:	Phenol und Base in der Grenzlösung:	
93·78	0·12 % Phenol;	52·25 % KOH
	0·32 „ „ ;	44·43 „ $NaOH$
	2·03 „ „ ;	10·53 „ $LiOH$
	12·05 „ „ ;	4·74 „ $Ca(OH)_2$
	12·65 „ „ ;	13·64 „ $Ba(OH)_2$
	22·52 „ „ ;	14·75 „ $Sr(OH)_2$

Aus dieser Tabelle, in welcher die Grenzlösungen nach zunehmendem Phenolgehalt geordnet sind, geht hervor, dass in den Systemen mit einem Alkali der Basegehalt in der Grenzlösung abnimmt, wenn der Phenolgehalt zunimmt; in den Systemen mit einem Erdalkali nimmt jedoch der Basegehalt in der Grenzlösung zugleich mit dem Phenolgehalt zu. Auch sieht man, dass die einwertigen Basen das Phenol mehr als die zweiwertigen aus der Lösung verdrängen. Weiter erhellt die Unrichtigkeit der in Lehrbüchern vielfach vorkommenden Behauptung, dass Phenol leicht löslich sei in Laugen.

In den Systemen, wo eine Binodalkurve auftritt, wendet die Sätti-

gungskurve des Phenolats oft über eine gewisse Strecke ihre konkave Seite der Binodalkurve zu, was auf die Nähe des Entmischungsgebietes zurückzuführen ist.

Dass die Schnittpunkte der verschiedenen Sättigungskurven nicht immer bestimmt worden sind, hat seine Ursache in den oft empfundenen Schwierigkeiten bei der Herstellung der Komplexe oder bei der Trennung der flüssigen und festen Phasen. Im System Wasser-Resorcin-KOH schneiden sich die Sättigungskurven des Resorcinates und des „sauren" Resorcinates wahrscheinlich nicht; im System Wasser-Resorcin-$Ba(OH)_2$ ist es zweifelhaft, ob die Sättigungskurven des Resorcins und des Resorcinates sich schneiden.

Der experimentelle Teil obiger Untersuchungen wurde zum Teil im anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität Leiden, zum Teil im Laboratorium der Oberrealschule in Roermond ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. Schreinemakers spreche ich auch an dieser Stelle für seine Hilfe während meiner Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.

Gorinchem, September 1915.

Über Bildung und Zersetzung des Kohlendioxyds im ultravioletten Licht.

Von

Alfred Coehn und Gustav Sieper[1].

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 10. 15.)

Chemische Vorgänge unter der Einwirkung ultravioletten Lichts in gasförmigen Systemen sind von dem einen von uns und seinen Mitarbeitern in einer Reihe von Fällen untersucht worden[2]. Insbesondere wurden die von beiden Seiten her erreichbaren stationären Zustände, die sogenannten „photochemischen Gleichgewichte" aufgesucht und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, der Lichtstärke, der Temperatur und den Konzentrationsverhältnissen verfolgt. Hervorgehoben sei daraus die Unabhängigkeit des Endzustandes von der Temperatur, die z. B. an dem System SO_2, O_2 SO_3 in dem weiten Intervall zwischen 50° und 800° festgestellt werden konnte[3].

An diesem System fand sich auch das von vornherein nicht zu erwartende Ergebnis, dass das „photochemische Gleichgewicht" dem Massenwirkungsgesetz folgte: Es liess sich eine „Gleichgewichtskonstante" angeben, die bei Änderung der Anfangskonzentrationen unverändert blieb. Weiterhin aber zeigte sich, dass diesem Ergebnis keine Allgemeingültigkeit zukommt. Denn die Zersetzung des Wasserdampfes im ultravioletten Licht[4]) ändert sich mit Abnahme des Druckes nicht in der vom Massenwirkungsgesetz geforderten — für den thermischen Zerfall von Nernst und v. Wartenberg[5]) festgelegten Weise, sondern

---

[1]) Vgl. die Dissertation von G. Sieper. Göttingen 1915.

[2]) Zusammengefasst bei A. Coehn, Photochemische Vorgänge in Gasen. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **7**, 577 (1911). Spätere Arbeiten: A. Coehn u. G. Grote, Die Einwirkung des Lichtes auf Wasserdampf und Knallgas. Nernst-Festschrift, Halle a. S., 1912, S. 136. A. Coehn u. G. Prigeant, Zur Photochemie des Ammoniaks. Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 136 (1914).

[3]) A. Coehn u. H. Becker, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 106 (1909).

[4]) A. Coehn u. G. Grote, loc. cit.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 534 (1906).

in weit stärkerem Masse. Zur Klarstellung der Bedingungen, unter welchen Übereinstimmung und Nichtübereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz stattfindet, galt es weitere Fälle experimentell zu untersuchen. Hierzu wurde zunächst die Kohlendioxydzerlegung gewählt. Mitbestimmend dabei war der Gedanke, dem Studium der Wirkung sichtbaren Lichtes auf Kohlendioxyd, welche die Anwesenheit von Katalysatoren, bzw. Reaktionsteilnehmern fordert, eine Grundlage zu geben durch genauere Kenntnis der Einwirkung strahlender Energie allein auf Kohlendioxyd.

Von früheren Arbeiten über den Gegenstand ist eine Untersuchung von Chapman[1]) und seinen Mitarbeitern zu nennen, welche sich mit der Bildung und Zersetzung von Kohlendioxyd im ultravioletten Licht beschäftigt. Die Ergebnisse der Arbeit lassen keine einfache Deutung zu, da infolge der eigenartigen Versuchsanordnung eine Beeinflussung der Reaktion durch stille elektrische Entladungen anzunehmen ist.

Vereinigung des Kohlenoxydknallgases im ultravioletten Licht wurde von H. Thiele[2]) beobachtet. Ist der Sauerstoff ozonisiert, so wirkt nach Clausmann[3]) auch schon Tageslicht langsam vereinigend. Dagegen konnte eine Zersetzung des Kohlendioxyds allein im ultravioletten Licht der Quarzlampe weder von Herschfinkel[4]) noch von Berthelot und Gaudechon[5]) aufgefunden werden. Nur wenn bei der Bestrahlung anwesendes Quecksilber den entstehenden Sauerstoff dem System entzog, konnte eine Wirkung festgestellt werden. Im Gegensatz dazu vermeidet die folgende Untersuchung jeden Zusatz, der das System inhomogen machen könnte und bedient sich — wie die oben genannten Arbeiten, an welche sie sich anschliesst — durch allseitige gleichmässige Bestrahlung eines nach Möglichkeit homogenen Lichtfeldes.

Versuchsanordnung.

Die als Lichtquelle dienende Quecksilberlampe stimmt im Prinzip mit der von Coehn und Grote benutzten überein. Näheres darüber findet sich in der Dissertation von G. Sieper. Die Untersuchung konnte an strömenden oder ruhenden Gasen ausgeführt werden. Die erstere Methode bietet wesentliche Vorteile. Die Genauigkeit der Analyse ist

---

[1]) D. L. Chapman, S. Chadwick, J. E. Romsbottom. Journ. Chem. Soc. **91,** 972 (1907).

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie **32,** 2476 (1909).

[3]) Compt. rend. **150,** 1322 (1910).

[4]) Compt. rend. **150,** 1611 (1910).

[5]) Compt. rend. **149,** 1, 395 (1909).

bedeutend gesteigert durch die Möglichkeit, beliebige Mengen den Belichtungsraum durchströmen zu lassen. Sodann fällt die Notwendigkeit fort, genau bekannte Mengen des zu untersuchenden Gases in Quarzröhren einzuschmelzen und ebenso die verschiedenen Möglichkeiten einer Schädigung des Versuches beim Öffnen des Quarzrohrs durch Abbrechen der Ansatzkapillare unter Quecksilber. Man wird also in jedem Falle zunächst versuchen, mit strömenden Gasen zum Ziele zu kommen. Das Gelingen hängt davon ab, ob es möglich ist, ein regelmässiges Strömen von solcher Langsamkeit herzustellen, dass dabei ein

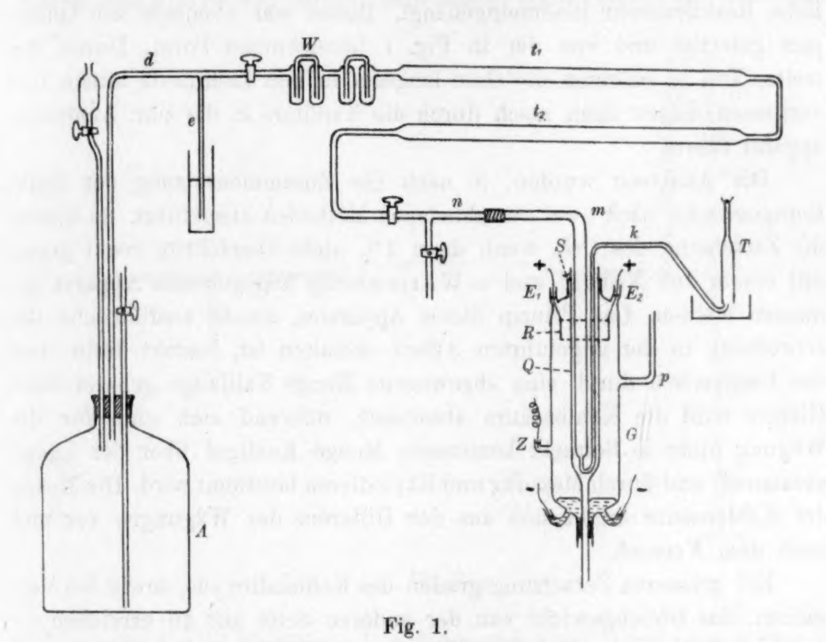


Fig. 1.

bei weiterer Verlangsamung sich nicht mehr ändernder Endzustand erreicht wird.

Fig. 1 gibt die Anordnung für die Belichtung von strömendem Kohlendioxyd. Das Gas wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine konzentrierte Lösung von Natriumbikarbonat gewonnen. Diese Lösung befand sich in der Neun-Literflasche *A*, die mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch ein Rohr konnte CO_2 abgeleitet, durch ein zweites, 1 m langes, mit Hahntrichter versehenes Rohr Schwefelsäure zugetröpfelt und durch ein drittes bis auf den Boden reichendes Hahnrohr Flüssigkeit herausgedrückt werden. Das entwickelte Kohlendioxyd trat durch das Rohr *d*, dessen einer

Schenkel e in Quecksilber tauchte, und als Druckregulator diente, in die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen w ein, durchstrich dann die beiden je 50 cm langen, mit Phosphorpentoxyd gefüllten Rohre t_1, t_2 und strömte schliesslich in den Bestrahlungsraum der Quecksilberlampe. Von hier aus gelangte es dann unmittelbar in den Analysierapparat T.

In das die Lampenachse darstellende Quarzrohr Q, das beim Brennen der Lampe von einer gleichförmigen Strahlenhülle umgeben ist und in welchem eine mittlere Temperatur von 240° herrscht, wurde das eigentliche Reaktionsrohr hineineingehängt. Dieses war ebenfalls aus Quarzglas gefertigt und von der in Fig. 1 bezeichneten Form. Durch den weiten Teil m strömten die Gase langsam in den Lichtraum hinein und verliessen diesen dann rasch durch die Kapillare k, die zum Analysierapparat führte.

Die Analysen wurden, je nach der Zusammensetzung der Reaktionsgemische, nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt. So konnte die Zersetzung des CO_2, wenn diese 1% nicht überschritt, recht genau mit einem von Nernst und v. Wartenberg angegebenen Apparat gemessen werden. Das Prinzip dieses Apparates, dessen ausführliche Beschreibung in der angeführten Arbeit enthalten ist, besteht darin, dass das Gasgemisch durch eine abgewogene Menge Kalilauge geleitet wird. Hierbei wird die Kohlensäure absorbiert, während sich eine für die Wägung nicht in Betracht kommende Menge Knallgas über der Lauge ansammelt und durch Messung und Explodieren bestimmt wird. Die Menge der Kohlensäure ergibt sich aus der Differenz der Wägungen vor und nach dem Versuch.

Bei grösseren Zersetzungsgraden des Kohlendioxyds, sowie bei Versuchen, das Gleichgewicht von der anderen Seite aus zu erreichen — durch Belichtung äquivalenter Mengen von Kohlenoxyd und Sauerstoff — wurden die belichteten Gase über Quecksilber in einem Eudiometer aufgefangen. In dieses wurde dann mittels einer kleinen Glasspritze etwas Kalilauge eingeführt, und das Kohlendioxyd durch Absorption bestimmt. Der Gasrest, bestehend aus einem äquivalenten Gemisch von Knallgas und aus Spuren von Luft, wurde durch Funken zur Explosion gebracht. Das entstandene Kohlendioxyd wurde durch die im Überschuss anwesende Kalilauge aus dem Gasraum entfernt, so dass die eingetretene Kontraktion genau dem Volumen des vorhanden gewesenen Knallgases entsprach. In der jetzt noch übrig gebliebenen kleinen Gasblase konnte ausser Spuren von Luft entweder Kohlenoxyd oder Sauerstoff vorhanden sein. Art und Menge des überschüssigen Gases wurden

durch Hinzufügen von Sauerstoff oder Wasserstoff und darauf folgendes Funken festgestellt.

Es sei hier gleich bemerkt, dass es erhebliche Schwierigkeiten bot, einen regelmässigen Strom von CO_2 mit solcher Langsamkeit durch den Bestrahlungsraum zu führen, dass der stationäre Endzustand sicher erreicht war.

Daher wurde für diejenigen definitiven Versuche, bei denen der Endzustand mit Sicherheit erreicht sein musste, die Belichtung ruhender Gase in zugeschmolzenen Quarzröhren durchgeführt. Die Röhren hatten eine Länge von 20 cm, eine lichte Weite von 2 cm und liefen

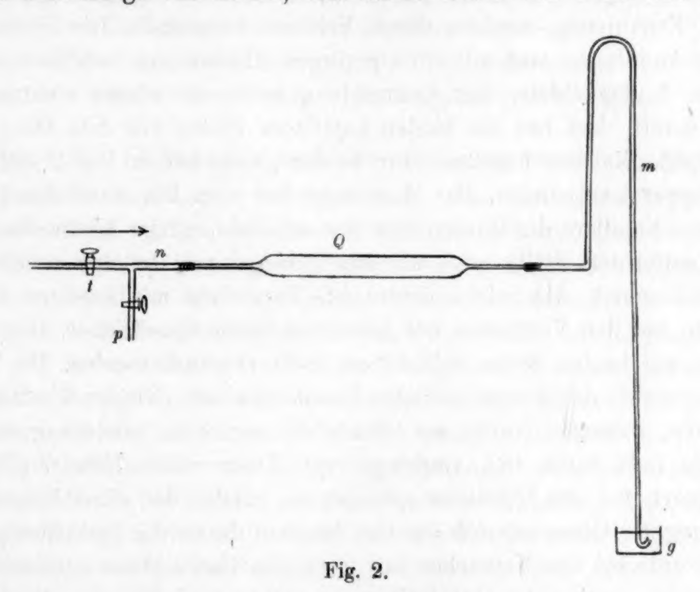


Fig. 2.

an den Enden in Kapillaren von 2 mm äusserem Durchmesser aus. Die Füllung dieser Röhren mit Kohlendioxyd geschah mittels der beschriebenen Anordnung für strömende Gase. Das Rohr *n* (Fig. 1) war direkt mit den zu füllenden Röhren verbunden. Um die Kohlensäure bei verschiedenen Drucken belichten zu können, war die in Fig. 2 abgebildete Einrichtung getroffen. Das Gas durchstrich in der durch den Pfeil bezeichneten Richtung das Quarzrohr *Q* und das 76 cm lange, mit einer Skala versehene Rohr *m*, das als Manometer diente. Über das in Quecksilber tauchende Ende *g* des Rohres *m* konnte ein Eudiometer geschoben werden, in welchem das Gas aufgefangen und auf seinen Luftgehalt untersucht wurde. Sobald die Luft verdrängt war, wurde der Gasstrom durch den Hahn *t* abgesperrt und darauf mittels einer an das

Hahnrohr p angeschlossenen Pumpe Quarzrohr und Manometer evakuiert. Hierbei stieg das Quecksilber im Manometer empor; sobald der Meniskus den gewünschten Stand erreicht hatte, wurde die Verbindung mit der Pumpe durch Schliessen des Hahnes p unterbrochen; darauf wurde die Quarzröhre an beiden kapillaren Enden mit der Knallgasflamme abgeschmolzen. Gleichzeitig wurden Zimmertemperatur, Luftdruck und Höhe der Quecksilbersäule im Manometer notiert. Wenn der Meniskus während des Abschmelzens gesunken war, wurde der Versuch verworfen.

Bei einigen Versuchen wurde der Unterdruck im Quarzrohr nicht durch Evakuieren, sondern durch Erhitzen hergestellt. Die hierzu benutzte Anordnung war mit einer geringen Abänderung dieselbe wie die in Fig. 2 abgebildete. Das Quarzrohr q ruhte in einem elektrischen Ofen derart, dass nur die beiden kapillaren Enden aus dem Ofen hervorragten. Die eine Kapillare war wieder genau wie in Fig. 2 mit dem CO_2-Apparat verbunden. Das Manometer fiel weg. Die sonst damit verbundene Kapillare des Quarzrohres war an einer wenige Zentimeter vom Ofen entfernten Stelle nach abwärts gebogen und tauchte unter eine Sperrflüssigkeit. Als solche diente bei Versuchen mit feuchten Gasen Wasser, bei den Versuchen mit trockenen Gasen Quecksilber. Der Ofen konnte auf beiden Seiten mit Asbest dicht verstopft werden. Die Temperatur wurde durch zwei geeichte Thermoelemente (Kupfer-Konstantan) bestimmt. Zunächst wurde der Ofen nicht angeheizt, sondern gewartet, bis alle Luft durch CO_2 verdrängt war. Dann wurde Hahn t (Fig. 2) abgesperrt und der Heizstrom geschlossen. Infolge der allmählichen Erwärmung des Ofens entwich das Gas langsam durch die Sperrflüssigkeit. Jetzt wurde bei den Versuchen mit trockenen Gasen etwas konzentrierte Schwefelsäure über das Quecksilber geschichtet und dann das die Sperrflüssigkeit enthaltende Gefäss so tief gesenkt, dass die Austrittsöffnung der Kapillare in die Schwefelsäure tauchte. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde der Ofen einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten und gewartet, bis in der Schwefelsäure, bzw. in dem Wasser keine Gasblasen mehr aufperlten. In diesem Augenblick wurde das Quarzrohr an beiden kapillaren Enden abgeschmolzen und gleichzeitig Ofentemperatur und Luftdruck abgelesen.

Nachdem ein Rohr nach einer dieser Methoden mit CO_2 gefüllt war, wurde es an einem um die obere Kapillare geschlungenen dünnen Draht in die Lampe gehängt. Während der Belichtung war die untere sowohl wie die obere Öffnung des Bestrahlungsrohres der Lampe verschlossen. Die Quarzröhre hing genau in der Mitte des Bestrahlungs-

raumes, zwischen dem Eisenring und der Quecksilberkathode. Die Temperatur des Reaktionsraumes betrug 240°.

Nach der Belichtung wurde der Inhalt der zugeschmolzenen Röhre analysiert. Dazu wurde die eine Kapillare in einem Gefäss, wie es Fig. 3 zeigt, unter Quecksilber abgebrochen. Hierbei drang je nach dem Druck des eingeschlossenen Gases mehr oder weniger Quecksilber in die Röhre ein. Dann wurde ein mit Quecksilber gefülltes Eudiometer in das Gefäss gebracht und die obere, noch geschlossene Kapillare des Quarzrohres unter das Eudiometer geschoben. Mit einer eigens dazu gebogenen Zange wurde das oberste Stück der Kapillare abgebrochen, wodurch das Gas in das Eudiometer stieg. Nunmehr konnte das Gas nach der früher beschriebenen Methode analysiert werden.

Fig. 3.

Über die Lichtquelle und das wirksame Strahlengebiet.

Von der Lichtquelle wird gefordert, dass sie während grösserer Versuchsreihen mit gleichbleibender Lichtstärke wirkt. Die Forderung ist erfüllt, wenn bei konstantem Quecksilberdampfdruck Stromstärke und Spannung konstant erhalten werden. Ist das Leuchtrohr, wie bei den käuflichen Quarzlampen, abgeschmolzen, so geschieht die Konstanterhaltung des Dampfdruckes für längere Zeit durch Konstanthaltung der Aussenkühlung. Bei den hier und in den vorangehenden Arbeiten von uns verwendeten Lampen ist es aber vorteilhaft, das Leuchtrohr nicht abzuschmelzen, sondern die Möglichkeit zu einer vorübergehenden Verbindung mit der Luftpumpe und damit zu einer Änderung des Vakuums offen zu halten. Es hat sich nämlich als die einzig zuverlässige Methode zur Zündung von Quecksilberlampen — trotz aller Mühe, die auf andere Methoden verwendet worden ist — die Zündung durch Kippen erwiesen, bei der eine vorübergehend zusammenhängende Quecksilberverbindung zwischen den beiden Elektroden hergestellt wird. Lässt, wie bei den von uns verwendeten Lampen, die gesamte Anordnung das nicht zu und ist man auf Zündung durch Induktionsstoss angewiesen, so hat man nur dann die Zündung mit einiger Sicherheit in der Hand, wenn man das Vakuum in der Lampe variieren kann. Die für die ganze Gruppe photochemischer Untersuchungen nebeneinander gebrauchten vier Lampen tragen auf dem Verbindungswege zur Luftpumpe (Gaede-Quecksilberpumpe) jede einen gut schliessenden Quecksilberhahn, so dass sie unabhängig von den anderen evakuiert werden kann. Vor der Luftpumpe ist abermals ein Quecksilberhahn angebracht, so dass, auch wenn die Luftpumpe kein Vakuum mehr hat, zwischen dem Lampenhahn und

der Atmosphäre ein evakuiertes Rohr eingeschaltet bleibt. Man hat damit zugleich eine bequeme Möglichkeit, das Funktionieren der Lampe unter den verschiedensten Bedingungen zu studieren. Einige Angaben darüber, insbesondere auch über labile Zustände der Lampe — kenntlich durch spontanen intermittierenden Farbenwechsel — finden sich in der Dissertation. Für unseren Zweck wertvoll war das Ergebnis, dass der am sichersten reproduzierbare Dauerzustand erreicht wird, wenn man durch Evakuieren zunächst das für die Zündung durch Induktionsstoss geeignete Vakuum herstellt und dann bei brennender Lampe weiter evakuiert, bis bei konstant gehaltener Stromstärke die Spannung zu der niedrigsten erreichbaren gesunken ist. Die bevorzugte Stabilität dieses Zustandes macht sich schon dadurch kenntlich, dass bei Versuchen, höhere Spannungen festzuhalten, häufig ein plötzliches Umschlagen zu der niedrigsten Spannung erfolgt. Die für das Folgende verwendete Lampe brannte bei 5 Amp. mit 20 Volt; gekühlt wurde sie dabei durch rasch strömendes Leitungswasser.

Um das bei der untersuchten Reaktion wirksame Strahlengebiet abzugrenzen, wurden neben den Röhren aus geschmolzenem Quarz solche aus Uviolglas von gleicher Form und Wandstärke unter gleichen Bedingungen für Temperatur und Druck mit Kohlendioxyd gefüllt, zugeschmolzen und belichtet.

Tabelle 1.

Versuchsreihe	Belichtet in	Temperatur (beim Zuschmelzen)	Druck (beim Zuschmelzen)	Belichtungszeit	Zersetzungsgrad
I	Quarz	236·5°	749 mm	2h	17·06%
	Uviolglas	240	749 „	3	nicht nachweisbar
II	Quarz	16·6	163 „	3	27·9%
	Uviolglas	15	160 „	6	nicht nachweisbar
III	Quarz	12·7	45 „	2	31·6%
	Uviolglas	14	44 „	7	nicht nachweisbar

Man erkennt aus den drei Doppelversuchen der Tabelle (welche bereits das starke Anwachsen der Dissociation mit abnehmendem Druck zeigt), dass die dabei wirksamen Strahlen durch Uviolglas vollkommen zurückgehalten werden. Während z. B. trockenes Kohlendioxyd in Quarzröhren bei dem geringsten der angewendeten Drucke bereits nach zwei Stunden bis zu 31·6% zersetzt war, war in dem Rohre aus Uviolglas auch nach sieben Stunden überhaupt keine Dissociation nachweisbar. Da nun Uviolglas für Wellenlängen, die kleiner sind als 254 $\mu\mu$, undurchlässig ist, so folgt, dass die photochemische Spaltung des trocknen

Kohlendioxyds durch Wellen verursacht wird, die kleiner sind als 254 $\mu\mu$.

Eine genauere Ermittlung der fraglichen Wellenlänge müsste durch eine Prüfung der Absorptionsfähigkeit des Kohlendioxyds für Ultraviolett möglich sein. Herr stud. Stuckardt, der in seiner demnächst erscheinenden Dissertation über eine Reihe von Absorptionsmessungen im Ultraviolett berichten wird, hat auch Kohlenoxyd und Kohlendioxyd untersucht. Mit einem Quarzspektrographen wurde das Spektrum einer Quarzlampe aufgenommen, wobei sich zwischen dem Spalt des Spektroskops und der Quecksilberlampe eine 1 m lange Luftschicht befand. Das Spektrum reichte im Ultraviolett bis zu 220 $\mu\mu$. Für eine zweite Aufnahme wurde in den Strahlengang ein 1 m langes Glasrohr geschaltet, das an beiden Enden mit Quarzplatten verschlossen und bei 15° und 750 mm *Hg* mit trocknem Kohlendioxyd gefüllt worden war. Die Strahlen durchliefen also jetzt statt der Luft eine ebenso dicke Schicht CO_2. Es zeigte sich zwischen dem ersten und dem zweiten Spektrum kein erkennbarer Unterschied[1]). Dasselbe Resultat ergab sich, als statt des Kohlendioxyds Kohlenmonoxyd genommen wurde. Da nun eine 1 m lange Luftschicht im Ultraviolett bis zu Wellenlängen von 220 $\mu\mu$ herab nicht merklich absorbiert, so folgt, dass trocknes Kohlendioxyd und auch Kohlenmonoxyd im Ultraviolett bei gewöhnlichem Druck die Wellenlängen bis zu 220 $\mu\mu$ nicht merklich absorbieren[2]). — Eine Absorption in diesem Gebiet muss natürlich trotzdem vorhanden sein, da ja nach unseren Versuchen Kohlendioxyd in Quarzglas stark zersetzt wird. Die chemisch-analytische Methode ist eben in diesem Falle empfindlicher als die spektrophotographische. Ähnliches zeigt sich z. B. auch beim Sauerstoff. Auch Sauerstoff absorbiert bei gewöhnlichem Druck die Wellen über 200 $\mu\mu$ nicht merklich, obwohl er durch diese Wellen kräftig ozonisiert wird. Erst bei einem Druck von ca. 100 kg/qcm wird die Absorption im Spektrographen merkbar[3]). Man müsste daher auch bei den beiden Oxyden des Kohlenstoffs, um den wirksamen Strahlenbereich eng zu umgrenzen, die Absorptionsbestimmung bei hohem Gasdruck ausführen.

---

[1]) Vgl. dazu E. Warburg, Sitzungsber. Berl. Akad. d. Wiss. 1912, 216.

[2]) Auch für noch kürzere Wellen zeigt das CO_2 nach Kreusler (Ann. Phys. 6, 412 (1901) geringe Absorption. Die Zahlen sind für eine absorbierende Schicht von 20·45 cm:

λ	% Absorption
200	1·8 %
193	4·0 „
186	13·6 „

[3]) E. Warburg, loc. cit.

Der Einfluss des Wasserdampfs.

Ein im Vergleich zu anderen photochemischen Vorgängen ungewöhnliches Verhalten zeigt die untersuchte Reaktion gegen Spuren von Wasserdampf.

Die seit langer Zeit bekannte Tatsache, dass zahlreiche chemische Prozesse nur bei Anwesenheit einer Spur Feuchtigkeit mit merklicher Geschwindigkeit verlaufen[1], ist mehrfach auch bei photochemischen Vorgängen festgestellt worden. Zwar üben Spuren von Wasserdampf auf die älteste genauer untersuchte Reaktion der Photochemie — die Chlorwasserstoffbildung — keinen merkbaren Einfluss aus, wie neuerdings Bodenstein und Dux[2] im Gegensatz zu einer älteren Arbeit von Pringsheim[3] feststellten. Doch ist ein solcher Einfluss zweifellos vorhanden bei der photochemischen Bildung des Schwefeltrioxyds[4] und bei der Beschleunigung des Deaconprozesses durch Licht. Interessant ist, dass bei dem zuletzt genannten Vorgang ein charakteristischer Unterschied zwischen den verschiedenen Wellenlängen in dieser Beziehung besteht; während nämlich das gewöhnliche, durch Glas filtrierte Sonnenlicht nur bei Gegenwart von gesättigtem Wasserdampf die Reaktion beschleunigt[5] und schon bei sehr unvollkommener Trocknung der Gase wirkungslos wird, übt das kurzwelligere Ultraviolett auch bei scharfer Trocknung der Reaktionsteilnehmer noch katalytische Wirkungen aus[6].

Dass Feuchtigkeit auch bei der Lichtreaktion des Kohlendioxyds eine Rolle spielen würde, war nach den Beobachtungen mehrerer Forscher wahrscheinlich. So gibt Clausmann[7] an, dass Kohlenoxyd im Tageslicht durch ozonisierten Sauerstoff in geringem Masse oxydiert werde, und dass Wasserdampf diese Reaktion kräftig beschleunige. Nach Chapman[8] und seinen Mitarbeitern wird trockenes CO_2 durch Ultraviolett bei Atmosphärendruck bis zu 3% unter teilweiser Ozonbildung gespalten. Die Zersetzung stieg bei Verringerung des Druckes stark an. Feuchtes CO_2 dagegen zeigte bei allen Drucken keine Spur von Dissociation. Es muss jedoch betont werden, dass wir es bei den Versuchen von Chapman wahrscheinlich nicht mit der Wirkung des Lichts allein

---

[1] Vgl. bes. die Zusammenstellung von Baker, Trans. Chem. Soc. **65**, 611 (1894).
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 297 (1913).
[3] Wied. Ann. **32**, 384 (1887).
[4] Coehn u. Becker, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 106 (1909).
[5] Richardson, Journ. Chem. Soc. **51**, 802 (1887).
[6] H. Thiele, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 2478 (1909).
[7] Compt. rend. **150**, 1322 (1910).
[8] Loc. cit.

zu tun haben, sondern dass die Gase infolge der eigenartigen Versuchsanordnung gleichzeitig stillen Entladungen ausgesetzt waren. — Schliesslich deuten noch die Versuche von Thiele[1]) über die Katalyse des Kohlenoxydknallgases darauf hin, dass auch diese Lichtreaktion durch Wasserdampf schwach begünstigt wird.

Nach diesen Ergebnissen erschien eine systematische Untersuchung der ganzen Frage erforderlich. Mittels der früher beschriebenen Versuchsanordnung wurde daher zunächst der Einfluss des Wasserdampfes auf die Dissociation des Kohlendioxyds geprüft. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2. Die Zahlen der ersten Spalte, die „Bestrahlungszeiten", sind identisch mit den reziproken Strömungsgeschwindigkeiten, d. i. mit dem Quotienten: $\frac{\text{Versuchsdauer in Minuten}}{\text{Volumen des durchgeströmten Gases in ccm}}$, sie geben also die Zeit an, die 1 ccm Gas zum Durchströmen gebraucht. Die Spalten II, III und IV enthalten die entsprechenden Dissociationswerte des vor der Belichtung auf verschiedene Weise behandelten Kohlendioxyds. Die Messungen wurden mit dem Nernst-v. Wartenbergschen Apparat ausgeführt (S. 350).

Tabelle 2.

I Bestrahlungszeit	II Mit Wasserdampf gesättigt	III Mit H_2SO_4 getrocknet	IV Mit $H_2SO_4 + P_2O_5$ getrocknet
0·07 Min.	0·1 %	—	—
0·17 „	0·13 „	0·32 %	0·35 %
0·25 „	0·10 „	0·40 „	0·53 „
0·34 „	—	0·46 „	0·72 „
0·57 „	0·08 „	0·58 „	0·99 „

Die Tabelle lehrt, dass sowohl feuchtes als auch trockenes CO_2 durch Licht zerlegt wird. Das Ergebnis steht im Gegensatz zu den Beobachtungen Chapmans, der bei feuchtem Gas überhaupt keine Zersetzung fand; doch wird das feuchte Gas weniger stark zersetzt als das trockene Gas. Dieses ist z. B. bei der Strömungsgeschwindigkeit 0·57 Min. ungefähr 10 mal stärker dissociiert als das wasserdampfgesättigte Gas. Nun ist aber die Reaktion bei diesen Zersetzungswerten wegen der kurzen Belichtungsdauer sicher noch nicht zum Stillstand gekommen. Um zu den stationären Endzuständen zu gelangen, wurden die Versuche mit ruhenden Gasen fortgesetzt. Die Resultate enthält Tabelle 3. Das Kohlendioxyd perlte hierbei vor dem Eintritt in das Quarzrohr durch Wasser und belud sich so mit einer der Wassertemperatur ent-

[1]) Loc. cit.

sprechenden Dampfmenge, deren Partialdruck in Spalte VII angeführt ist. Die Gesamtdrucke (Spalte VI) sind berechnet aus den entsprechenden Angaben der Spalten II, III, V und der Temperatur des bestrahlten Raumes, $t = 240^{\circ}$.

Tabelle 3.

I Nr.	II Temperat. beim Zuschmelzen	III Druck	IV Belichtungszeit	V Zersetzung	VI Gesamtdruck während d. Belichtung	VII Partialdruck d. Wasserdampfs
1	242°	750 mm	4^h	nicht nachweisbar	ca. 747 mm	ca. 121 mm
2	242	752 „	2	„ „	749 „	12 „
3	242	752 „	4	„ „	749 „	15 „

Die Dissociation des feuchten CO_2 ist also selbst nach 4 stündiger Bestrahlung so gering, dass sie sich mit der hier angewandten Analysiermethode nicht nachweisen liess. Die Grenze der Nachweisbarkeit reicht bis etwa 0·3%. Da nun früher mittels der Strömungsmethode eine Zersetzung von 0·1% (Tabelle 2) nachgewiesen wurde, so folgt, dass der photochemische Dauerzustand, das „Gleichgewicht", des feuchten Kohlendioxyds bei Atmosphärendruck und unter den angegebenen Bedingungen zwischen 0·1% und 0·3% liegen muss; vorausgesetzt natürlich, dass bei Belichtung des feuchten Gases ausser der Bildung von Knallgas keine andere chemische Reaktion auftritt. Bei scharfer Trocknung dagegen liegt der stationäre Zustand des Kohlendioxyds — wie später gezeigt wird — bei etwa 18·4% Zersetzung.

Für diesen merkwürdigen Unterschied im Verhalten des trockenen und des feuchten CO_2 bieten sich zwei Erklärungsmöglichkeiten: Die geringe Zersetzung des feuchten Gases im stationären Zustand könnte daher rühren, dass die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff im Licht durch Wasserdampf stark beschleunigt wird. Ausser den erwähnten Versuchen von Clausmann[1]) und Thiele[2]) spricht für die Wahrscheinlichkeit eines solchen Einflusses noch die Beobachtung von Dixon[3]), dass intensiv getrocknetes Kohlenoxydknallgas beim Durchschlagen elektrischer Funken nicht explodiert.

Um diese Deutung zu prüfen, wurde sowohl feuchtes als trockenes Kohlenoxydknallgas durch die Quarzlampe geleitet und die Mengen des in einer bestimmten Zeit entstandenen Kohlendioxyds gemessen und miteinander verglichen. Ein äquivalentes Gemisch von Knallgas wurde durch Zersetzen von Kohlendioxyd mittels elektrischer Funken ge-

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2426 (1905).

wonnen. Die Kohlensäure wurde einer mit einem Le Rossignolschen Ventil[1]) versehenen Bombe entnommen. Das Gas strich durch saure Permanganatlösung, konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd und trat dann in eine 4 cm weite Kugel ein, in welcher zwischen zwei eingeschmolzenen dicken Platindrähten mittels eines Induktors, einer parallel geschalteten Leydener Flasche und eines Lochunterbrechers ein Funkenspiel unterhalten wurde. Bei einem Elektrodenabstand von 3 mm und einem primären Strom von 5 Ampere wurde das Gas selbst bei raschem Strömen bis zu 20 % zersetzt. Hierauf ging das Gasgemisch durch 40 %ige Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure. Das so erhaltene reine Knallgas wurde jetzt vor seinem Eintritt in den Bestrahlungsraum entweder mit Wasserdampf bei Zimmertemperatur beladen oder aber mittels Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Das belichtete Gas wurde dann in einem Eudiometer über Quecksilber aufgefangen. Es sei noch bemerkt, dass das Knallgas etwa 3 % Luft enthielt. Die grossen Mengen der zu absorbierenden Kohlensäure machten eine häufige Erneuerung der Kalilauge notwendig. Um dies ausführen zu können, ohne Luft in den Apparat zu bringen, hatte die Absorptionsflasche die Gestalt der nebenstehenden Fig. 4. Die verbrauchte Kalilauge wurde, nachdem die Hähne 1, 2 und 3 geschlossen waren, durch das Hahnrohr *r* abgesaugt. Darauf konnte aus dem aufgeschmolzenen Hahntrichter wieder frische Absorptionsflüssigkeit zugelassen werden.

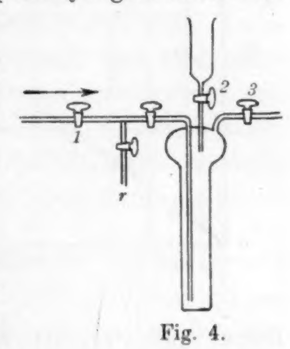


Fig. 4.

Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 5 graphisch dargestellt. Es sind aufgetragen auf der Abszissenachse die reziproken Geschwindigkeiten, die den Bestrahlungszeiten proportional sind; auf der Ordinatenachse die Menge des durch die Belichtung entstandenen Kohlendioxyds in Prozenten der gesamten durchgeströmten Gasmenge.

Die Zeichnung lässt erkennen, dass die Geschwindigkeiten, mit denen sich feuchtes und trockenes Knallgas zu Kohlendioxyd vereinigen, von Beginn der Belichtung ab längere Zeit einander gleich sind; schon hieraus folgt, dass der Wasserdampf einen starken Einfluss auf die Geschwindigkeit nicht ausübt. Auch der weitere Verlauf der Kurven deutet darauf hin, dass die stationären Zustände bei beiden Gasen ungefähr zur gleichen Zeit erreicht werden. Es ist daher auf Grund dieser Versuche sehr unwahrscheinlich, dass der erhebliche Unterschied in der

[1]) Chemiker-Zeitg. S. 220 (1908).

Zersetzung des feuchten und trockenen Kohlendioxyds bedingt sei durch einen katalytischen Einfluss des Wassers auf die Gegenreaktion.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit für die geringere Dissociation des feuchten CO_2 ergibt sich aus folgendem: Wasser wird durch ultraviolette Strahlen in seine Komponenten zerlegt[1]. Es ist möglich, dass der so entstehende Wasserstoff mit dem Kohlendioxyd unter Bildung von Ameisensäure, bzw. von Formaldehyd reagiert. Beobachtungen über derartige Reaktionen sind auch in der Literatur mehrfach erwähnt.

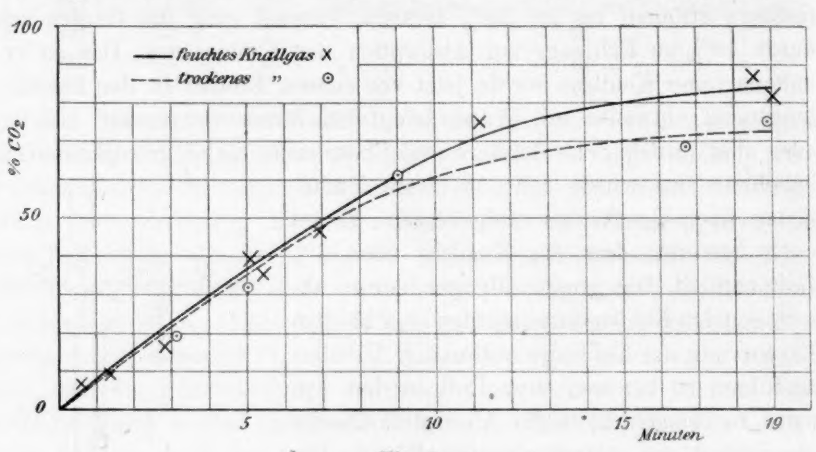


Fig. 5.

Usher und Priestley[2]) geben an, dass bei Bestrahlung wässeriger Lösungen von Kohlensäure sich Formaldehyd bildet. Nach Stoklasa und Zdobniecky[3]) hingegen tritt bei Belichtung der gleichen Stoffe keine merkbare Reaktion auf.

Berthelot und Gaudechon[4]) fanden, dass aus CO_2 und Wasserstoff durch Bestrahlung Formaldehyd entsteht; im Gegensatz hierzu vermochte H. Thiele[5]) beim Belichten von feuchtem Kohlendioxyd und Wasserstoff im geschlossenen Quarzkölbchen keinerlei Reaktion nachzuweisen; ebenso blieb die erwartete Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser aus[6]). Auch Stoklasa und Zdobniecky[3]) erhielten bei Bestrahlung von Kohlensäure und Wasserstoff, wenn dieser nicht mit Überspannung entwickelt wurde, keine Spur Formaldehyd.

---

[1]) Coehn u. Grote, loc. cit.

[2]) Proc. Roy. Soc. (B) **84**, 101 (1911). London.

[3]) Biochem. Zeitschr. **30**, 433 (1911).

[4]) Compt. rend. **150**, 1692 (1910).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4914 (1907).

[6]) Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 2483 (1909).

Die Widersprüche, in denen diese Angaben zueinander stehen, machten eine neue Prüfung der Frage notwendig. Zunächst wurde untersucht, ob unter den alten Versuchsbedingungen die erwähnten Reaktionen in feuchtem CO_2 auftraten. Das Gas wurde einer Bombe entnommen und mit saurer Permanganatlösung gewaschen. Darauf strömte es durch destilliertes Wasser in einem Gefäss, das von aussen elektrisch erwärmt werden konnte. Unmittelbar, nachdem es sich hier mit Wasserdampf beladen hatte, trat das Gas in den Bestrahlungsraum ein und wurde von hier aus in eine kleine Vorlage mit destilliertem Wasser geleitet, in welchem sich etwaige Reaktionsprodukte auflösen mussten. Zur Erkennung des Formaldehyds diente 1. das hochempfindliche Reagenz von Schryver[1]): Zu 10 ccm der zu prüfenden, sehr verdünnten wässerigen Lösung fügt man 2 ccm einer 1%igen frisch bereiteten und filtrierten Lösung von Phenylhydrazinhydrochlorid, dann 1 ccm einer frischen 5%igen Lösung von Kaliumferrizyanid und schliesslich 5 ccm konzentrierter Salzsäure. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht sofort eine schöne fuchsinähnliche Färbung. Empfindlichkeit: 1:1000000; 2. Feders[2]) alkalische Sulfit-Quecksilberlösung. Aldehyde erzeugen darin einen Niederschlag von grauem Quecksilber. Empfindlichkeit: 1:200000.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse. Die Zahlen der Spalten III und IV stimmen nur roh. Das Volumen des CO_2 wurde gefunden aus der Blasenzahl, das des Wasserdampfes aus der Menge des aus der heizbaren Flasche verschwundenen flüssigen Wassers. Die Tabelle lehrt, dass unter den angegebenen Versuchsbedingungen aus Kohlendioxyd und Wasserdampf kein Formaldehyd gebildet wird.

Tabelle 4.

I	II	III	IV		V	
Nr.	Versuchsdauer	Gesamtvolumen der durchgeströmten Gase	Zusammensetzung		Reaktion mit der Lösung von	
			CO_2	H_2O-Dampf	*Schryver*	*Feder*
1.	3h	1560 ccm	60 %	40 %	negativ	—
2.	3	1600 „	75 „	25 „	—	negativ
3.	4	1650 „	60 „	40 „	—	negativ
4.	6·5	3100 „	60 „	40 „	negativ	—

Dass auch Ameisensäure in irgendwie merklicher Menge nicht auftritt, zeigt folgende Tatsache: Die mehrere Stunden lang von dem be-

[1]) Proc. Roy. Soc. **82**, (B) 226 (1910).

[2]) Arch. d. Pharm. **245**, 25 (1907).

strahlten Gasgemisch durchströmten Lösungen färbten sich auf Zusatz von Methylorange schwach gelbrot. Durch zwei Tropfen $^1/_{20}$-norm. Sodalösung schlug die Farbe in Gelb um. Da nun neutrale gelbe Methylorangelösung schon durch Einleiten von gasförmiger Kohlensäure gelbrot gefärbt wird[1]) und die untersuchten Flüssigkeiten natürlich mit Kohlendioxyd gesättigt waren, so rührte die gelbrote Farbe wahrscheinlich nur von dieser Säure her. In der Tat färbte sich eine gleichgrosse Menge destillierten Wassers, nachdem sie mehrere Stunden von unbestrahltem CO_2 durchströmt worden war, auf Zusatz von Methylorange ebenfalls gelbrot; und wiederum riefen zwei Tropfen von $^1/_{20}$-norm. Sodalösung Gelbfärbung hervor.

Im Anschluss hieran wurde nun untersucht, ob eine Reaktion auftritt, wenn man dem Kohlendioxyd an Stelle des Wassers Wasserstoff beimischt; denn, wie schon bemerkt, stehen die in der Literatur hierüber gemachten Angaben miteinander in Widerspruch. Die Anordnung war die alte. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge entwickelt und mit Palladiumasbest gereinigt. Beide Gase waren schwefelsäuretrocken. Tabelle 5 enthält die Resultate.

Tabelle 5.

I	II	III	IV		V	
Nr.	Versuchs-dauer	Gesamtvolumen der durchgeströmten Gase	Zusammensetzung		Reaktion mit der Lösung von	
			CO_2	H_2	*Schryver*	*Feder*
1.	1[h]	345 ccm	55 %	45 %	negativ	—
2.	2	1560 „	60 „	40 „	Rosafärbung	—
3.	2·5	1170 „	50 „	50 „	—	grauweisser Niederschlag
4.	4	2200 „	60 „	40 „	—	grauweisser Niederschlag
5.	4	2050 „	40 „	60 „	kräftige fuchsinähnliche Färbung	—

Aus Versuch 2 und 5 geht unmittelbar hervor, dass Formaldehyd sich gebildet hatte. Versuch 3 und 4 bestätigen dies; denn die Niederschläge, an denen man deutlich eine graue und eine weisse Schicht unterschied, bestanden zum Teil aus elementarem Quecksilber. Sie wurden abfiltriert, etwas ausgewaschen und nach dem Trocknen in einem

[1]) Glaser, Die Indikatoren, S. 27. Wiesbaden 1901.

engen Röhrchen erhitzt. Es bildete sich ein spiegelnder Metallbeschlag und ein gelblich weisses Sublimat.

Durch die Einwirkung des Lichts auf Kohlendioxyd und Wasserstoff entsteht also Formaldehyd. Ameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Es ist somit durch die Versuche der Tabelle 4 mit Sicherheit bewiesen, dass der grosse Unterschied des feuchten und des trocknen CO_2 hinsichtlich der Zersetzung nicht dadurch bedingt ist, dass der Wasserdampf das Kohlendioxyd unter Bildung von Formaldehyd oder Ameisensäure angreift. Daher ist es äusserst wahrscheinlich, dass das Kohlendioxyd bei Gegenwart von Wasserdampfspuren — abgesehen von

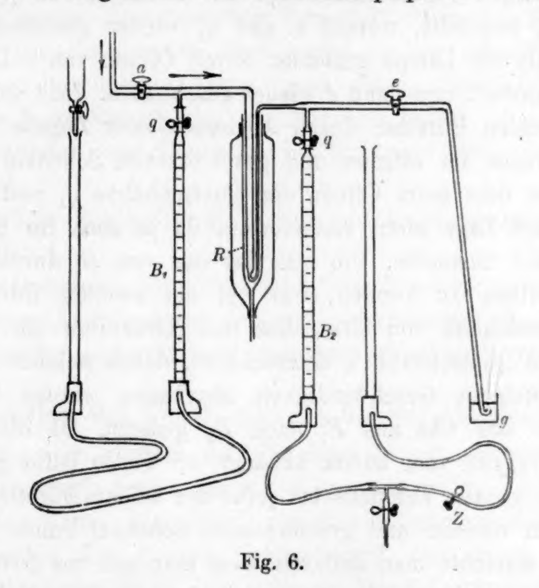


Fig. 6.

der geringen Dissociation von 0·1% — überhaupt nicht verändert wird. Es war unwahrscheinlich, aber immerhin bestand die Möglichkeit, dass noch andere Produkte als Formaldehyd und Ameisensäure bei der Bestrahlung von feuchtem CO_2 entstehen konnten. Da eine chemische Prüfung aus Mangel irgendeines Anhaltspunktes schlecht möglich, es andererseits aber sehr wahrscheinlich war, dass solche Reaktionen mit Änderungen des ursprünglichen Volumens verknüpft sind, so sollte geprüft werden, ob feuchtes CO_2 beim Bestrahlen sein Volumen ändert.

Ein in der Hempelschen Bürette B_1 (vgl. Fig. 6) abgemessenes Volumen feuchten Kohlendioxyds wurde langsam durch das Bestrahlungsgefäss R der Quecksilberlampe geleitet und darauf in einer zweiten

Hempelschen Bürette B_2 aufgefangen. Durch Vergleich des aus der ersten Bürette verschwundenen Volumens mit der in der zweiten Bürette aufgefangenen Gasmenge konnte so eine etwaige durch das Licht bewirkte Volumänderung festgestellt werden. Als Bürettensperrflüssigkeit diente wegen ihres geringen Absorptionskoeffizienten[1]) für CO_2 konzentrierte Kochsalzlösung. Nachdem die Messrohre B_1 und B_2 mit Sperrflüssigkeit bis an die Quetschhähne q_1 und q_2 gefüllt waren, wurden diese geschlossen. Darauf wurde von a aus Kohlendioxyd in den Apparat eingeleitet. Die aus dem Reaktionsrohr R und den anschliessenden Rohrleitungen verdrängte Luft entwich durch das Wasser des Gefässes g. Nun wurde Hahn e geschlossen und durch Öffnen von q_1 die Bürette B_1 mit CO_2 angefüllt, worauf a und q_1 wieder geschlossen wurden. Sodann wurde die Lampe gezündet, durch Öffnen von e Luftdruck im Apparat hergestellt und dann e wieder geschlossen. Jetzt stellte man bei jeder der beiden Büretten durch Abgiessen oder Zugabe von Flüssigkeit die Niveaus im offenen und geschlossenen Schenkel auf gleiche Höhe ein, so dass beim Öffnen der Quetschhähne q_1 und q_2 alle vier Menisken ihre Lage nicht veränderten, da ja auch im Bestrahlungsrohr Luftdruck herrschte. Um nun das Gas von B_1 durch die Lampe nach B_2 treiben zu können, war bei der zweiten Bürette in den Verbindungsschlauch von Messgefäss und Niveaurohr ein T-Stück mit regulierbarem Quetschhahn z eingeschaltet, durch welches Sperrflüssigkeit mit beliebiger Geschwindigkeit abgelassen werden konnte. Dadurch wurde das Gas aus B_1 nach B_2 gesaugt. Da die Absorption des Kohlendioxyds vom Druck abhängt, so wurde dafür gesorgt, dass während des ganzen Versuchs bei jeder der beiden Büretten die Sperrflüssigkeit im offenen und geschlossenen Schenkel immer gleich hoch stand. Dies erreichte man dadurch, dass man auf das Niveaurohr von B_1 einen Hahntrichter aufsetzte, durch den gerade soviel Flüssigkeit zutropfte, dass die Menisken in beiden Schenkeln sich stets gleich schnell und in gleicher Höhe bewegten. Eine solche Regulierung war natürlich nur bei der Bürette B_1 nötig. Bei der zweiten Bürette jedoch zeigte sich, dass die Sperrflüssigkeit aus dem offenen Schenkel rascher abfloss als aus dem geschlossenen, offenbar, weil die Kapillare den Druckausgleich erschwerte. Durch Anbringen des regulierbaren Quetschhahns z konnten die Menisken auf gleicher Höhe erhalten werden. — Auf diese Weise wurde das Gas langsam durch die Lampe gesaugt, und zwar dauerte ein Versuch etwa 3 Stunden, während welcher Zeit 60—70 ccm Gas von B_1 nach B_2 übergeführt wurden. Die Messungen

[1]) Mackenzie, Wied. Ann. 1, 438 (1877).

ergaben gut übereinstimmende Zahlen. Bei Kontrollversuchen, bei denen die Lampe nicht brannte, schwankten die Abweichungen zwischen den in B_1 verschwundenen und den in B_2 aufgefangenen Gasvolumina zwischen $\pm 0.2\,\%$; bei den eigentlichen Versuchen mit brennender Lampe betrugen diese Abweichungen $\pm 0.3\,\%$. Das Resultat dieser Versuche ist demnach, dass feuchtes CO_2 beim Bestrahlen sein Volumen nicht in merklicher Weise ändert.

Die Ergebnisse der über den Feuchtigkeitseinfluss angestellten Versuche sind also:

1, Feuchtes Kohlendioxyd wird weniger stark zersetzt als trocknes. Der stationäre Zustand liegt bei jenem zwischen 0·1 und 0·3 % Zersetzung, bei diesem unter denselben Versuchsbedingungen bei etwa 18 %.

2. Die Ursache hierfür liegt weder in der Beschleunigung der Gegenreaktion durch Feuchtigkeit, noch darin, dass Wasserdampf mit Kohlensäure Formaldehyd oder Ameisensäure bildet.

3. Wasserstoff und Kohlendioxyd bilden in sehr geringem Masse Formaldehyd.

4. Feuchtes Kohlendioxyd ändert sein Volumen beim Bestrahlen nicht merklich.

Der Mechanismus der Wirksamkeit des Wasserdampfes dürfte entweder in einer Änderung der Absorptionsverhältnisse oder in der intermediären Bildung unbeständiger Zwischenverbindungen zu suchen sein.

Die Dissociation des Kohlendioxyds bei verschiedenen Drucken.

Nachdem der Einfluss der Feuchtigkeit erkannt war, wurde nur noch mit sehr stark getrocknetem CO_2 gearbeitet. Die Versuche wurden mit ruhenden Gasen ausgeführt, die sich in zugeschmolzenen Quarzröhren befanden. Die Mengen Kohlendioxyd, mit denen diese Röhren gefüllt wurden, und damit also auch die Drucke, unter denen das Gas während der Belichtung stand, liessen sich nach dem S. 351 beschriebenen Verfahren variieren. Um den Einfluss der Feuchtigkeit auszuschalten, wurde das Kohlendioxyd so stark als möglich getrocknet, und deshalb die Geschwindigkeit, mit der es über Phosphorpentoxyd strömte, so gering als möglich gewählt. Bis die Luft aus einem etwa 60 ccm fassenden Quarzrohr verdrängt war, verstrichen mindestens 48 Stunden. Die Quarzröhren wurden vor jedem Versuch mit konzentrierter Salpetersäure und mit sorgfältig unter Verwendung eines Quarzkühlers destilliertem Wasser gereinigt und schliesslich durch starkes Erhitzen unter gleichzeitigem Durchleiten von phosphorpentoxydtrockner Luft von Feuchtigkeit befreit.

Die Tabellen 6—10 enthalten die Resultate der bei vier verschiedenen Drucken ausgeführten Belichtungen. Tabelle 6 zeigt die Dissociation des Kohlendioxyds bei verschieden langer Bestrahlungszeit.

Tabelle 6.

Versuchsnummer	Temperatur (beim Zuschmelzen)	Druck (beim Zuschmelzen)	Belichtungszeit	Zersetzungsgrad
1.	240·4°	757 mm	69 Min.	10·7 %
2.	241·4	750 „	90 „	13·5 „
3.	236·4	748 „	120 „	16·66 „
4.	234·4	752 „	180 „	17·05 „
5.	237·4	748 „	180 „	17·50 „
6.	235·9	740 „	240 „	18·43 „
7.	238·4	751 „	270 „	16·26 „
8.	236·4	754 „	300 „	16·40 „

Man erkennt aus der Tabelle, dass die Zersetzung des Kohlendioxyds mit der Zeit der Belichtung anwächst und dann, nach etwa zweistündiger Bestrahlung, einen konstanten Wert annimmt, der sich auch bei immer grösser werdender Belichtuugsdauer nicht mehr ändert. Das photochemische Gleichgewicht des Kohlendioxyds ist also nach zweistündiger Bestrahlung erreicht. Die Schwankungen der Zersetzungswerte rühren — wie besondere Versuche zeigten (vgl. Tabelle 3) — von Schwankungen der erreichten Trocknung her. Diesem Feuchtigkeitseinfluss sind auch in der Hauptsache die Abweichungen zuzuschreiben, welche die in jeder der drei folgenden Tabellen enthaltenen Versuche untereinander aufweisen.

Tabelle 7.

I	II		III	IV
Versuchsnummer	Temperatur (beim Zuschmelzen)	Druck (beim Zuschmelzen)	Belichtungszeit	Zersetzungsgrad
1.	14·5°	756 mm	2h	7·01 %
2.	14·5	756 „	4	5·06 „
3.	12·5	760 „	4·5	5·75 „
4.	12·5	760 „	3	6·41 „

Tabelle 9 enthält die Versuche bei niedrigsten Drucken. Bei diesen Versuchen wurde die Genauigkeit der Analysen schon etwas durch die Kleinheit der Gasmengen beeinträchtigt.

Tabelle 8.

I Versuchs- nummer	II Temperatur beim Zuschmelzen	Druck beim Zuschmelzen	III Belichtungszeit	IV Zersetzungsgrad
1.	15°	164 mm	2^h	24·70 %
2.	16·3	164 „	3	21·40 „
3.	19	160 „	4	28·40 „
4.	13	160 „	4	30·70 „
5.	17	162 „	5	24·80 „
6.	17	162 „	2·5	28·60 „
7.	17	160 „	2	29·50 „
8.	15·3	158 „	2	27·80 „
9.	15·3	160 „	2	30·60 „

Tabelle 9.

I Versuchs- nummer	II Temperatur beim Zuschmelzen	Druck beim Zuschmelzen	III Belichtungszeit	IV Zersetzungsgrad
1.	15°	47 mm	2^h	27·5 %
2.	9	46 „	2	33·3 „
3.	15	47 „	2	34·6 „
4.	15	47 „	3	30·1 „
5.	10	39 „	3·5	34·9 „
6.	12	47 „	4·5	20·0 „

Die folgende Tabelle 10 bringt die Abhängigkeit der Zersetzung vom Druck zur Anschauung, und zwar sind die Zahlen der Spalten II und IV gleich den Mittelwerten aus den entsprechenden Zahlen der Tabellen 6—9.

Tabelle 10.

I Versuchs- reihe	II Temperatur beim Zuschmelzen	Druck beim Zuschmelzen	III Gesamtdruck während der Belichtung	IV Zersetzungs- grad
Reihe I	13·5°	757 mm	1397 mm	6·06 %
„ II	236·5	749 „	818 „	17·06 „
„ III	16·1	161·1 „	325 „	27·39 „
„ IV	12·7	45·5 „	94·7 „	31·60 „

Die Zahlen der Spalte III, die Gesamtdrucke während der Belichtung, sind berechnet aus den danebenstehenden Angaben der Spalten II und IV sowie aus der Temperatur des Reaktionsraumes $t = 240°$. (Vgl. darüber die Dissertation.)

Aus Tabelle 10 geht hervor, dass die Zersetzung mit abnehmendem Druck stark zunimmt. Trägt man Druck und Dissociation in ein Diagramm ein, die Drucke als Abszissen, die Zersetzungsgrade als Ordinaten, so erkennt man (Fig. 7), dass die Endpunkte der Ordinaten auf einer geraden Linie liegen. Die Zersetzung des Kohlendioxyds

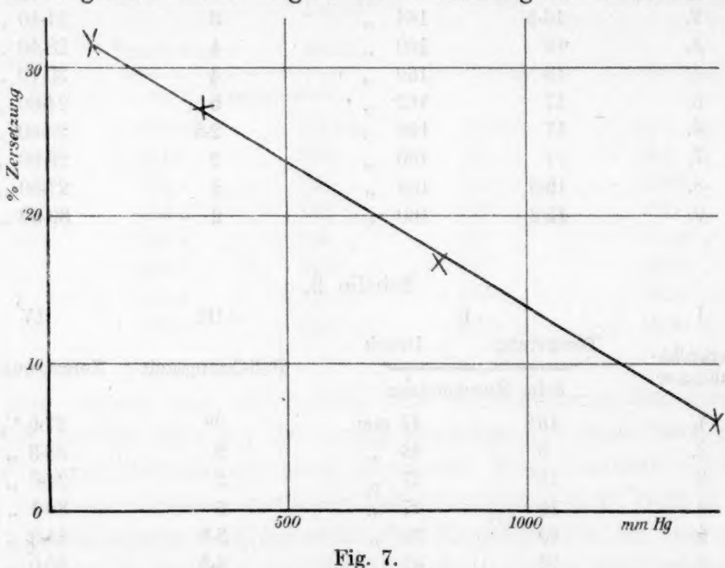


Fig. 7.

ändert sich also innerhalb des Intervalls von 1·8 bis 0·1 Atmosphären umgekehrt proportional dem Druck — oder der Konzentration des Kohlendioxyds. Dies bedeutet aber, dass die Dissociation bei Verringerung des Druckes nicht in dem vom Massenwirkungsgesetz geforderten Maße ansteigt. Für die Reaktion $2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$ ergibt sich K_c, die Konstante des Massenwirkungsgesetzes, bezogen auf Konzentrationen, aus der Gleichung[1]):

$$K_c = \frac{P}{RT}\,\frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2},$$

in welcher P den Gesamtdruck im Gleichgewicht und x den Dissociationskoeffizienten bedeutet. Tabelle 10 enthält sämtliche zur Berechnung von K_c nötigen Daten. K müsste bei allen Drucken gleich gross sein.

Tabelle 11.

Versuchsreihe	P in Atmosphären	K_c
I	1·838	$0{\cdot}54 \,.\, 10^{-8}$
II	1·076	8·50 „
III	0·4277	17·43 „

[1]) Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl., S. 713.

Tabelle 11 zeigt, dass diese Bedingung nicht entfernt erfüllt ist. Vielmehr wächst K im Bereich von 1·8 bis 0·4 Atmosphären stark an — ein Zeichen, dass die Zersetzung in viel stärkerem als dem vom Massenwirkungsgesetz geforderten Grade ansteigt. Versuchsreihe IV ist aus dem auf S. 366 bezeichneten Grunde in diese Tabelle nicht mit aufgenommen. Rechnet man den Wert K_c für diese Reihe nach den in Tabelle 10 enthaltenen Angaben aus, so erhält man $K_c = 8{\cdot}62 \,.\, 10^{-5}$. Es scheint darnach bei kleineren Drucken als 0·4 Atmosphären das Anwachsen der Zersetzung mit abnehmendem Druck sich wieder etwas zu verlangsamen.

In ähnlicher Weise, wie dies hier geschehen, ist die Frage, ob das Massenwirkungsgesetz für das photochemische Gleichgewicht Gültigkeit besitzt, schon früher an zwei anderen Lichtreaktionen geprüft worden, nämlich am Schwefeltrioxyd und am Wasserdampf. Bei der Untersuchung der Schwefeltrioxydbildung konnte in der Tat eine Gleichgewichtskonstante erhalten werden, die — selbst bei grosser Variation des Verhältnisses der Ausgangsgase SO_2 und O_2 — ohne einen Gang zu zeigen, ihren Wert behielt. Nicht so sicher bewiesen ist die Existenz einer Gleichgewichtskonstanten für die Zersetzung des Schwefeltrioxyds; denn zunächst ist die Zahl der hierüber angestellten Versuche, die übrigens bei den Eigenschaften des SO_3 nicht unerhebliche Schwierigkeiten boten, ziemlich gering; und zweitens scheint die Konstante einen Gang zu zeigen, in dem ihr Wert mit der Verringerung der Konzentration des SO_3 etwas anwächst. — In ausgesprochenem Masse tritt dieses Anwachsen der Konstanten mit Verringerung der Gaskonzentration bei dem Zerfall des Wasserdampfs in Erscheinung. Demnach herrschen bei dieser Reaktion ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der Kohlendioxydspaltung. Für beide Vorgänge ist, im Gegensatz zur Schwefeltrioxydbildung, das Massenwirkungsgesetz nicht zutreffend, vielmehr gilt sowohl für die Wasserdampf- als für die Kohlendioxydzersetzung im Licht die Beziehung, dass die Dissociation umgekehrt proportional dem Gesamtdruck erfolgt. Über weitere Fälle zur Frage nach den Bedingungen der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei photochemischen Vorgängen wird Herr Stuckardt in seiner bereits erwähnten demnächst erscheinenden Dissertation berichten.

Über das Auftreten von Ozon bei der Bildung und Zerlegung von Kohlendioxyd.

Bei der Bestrahlung eines sauerstoffhaltigen Gemisches mit ultraviolettem Licht besteht die Möglichkeit der Ozonbildung. Die Frage,

ob dieses unter den von uns benutzten Versuchsbedingungen am Gleichgewicht teilnimmt, schien ihre Antwort bereits gefunden zu haben in der Mitteilung von Fr. Fischer und Brähmer[1]), dass bei 270° im Licht der Quecksilberquarzlampe aus Sauerstoff kein Ozon entsteht. Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Gleichgewichtsbestimmungen wurden ausgeführt, nachdem ein Versuch dieses Resultat auch für 240° bestätigt zu haben schien. Es wurde CO_2 mit geringer Geschwindigkeit durch die Lampe geleitet. Unmittelbar nach Verlassen des Lichtfeldes trat das Gas in eine gekühlte Kapillare ein und kam dann mit dem Reagens in Berührung. Als solches diente Tetrabasenpapier[2]), das zwar etwas unempfindlicher, dafür aber zuverlässiger ist als Jodkaliumstärke. Das Resultat war in bezug auf die Anwesenheit von Ozon negativ. — Erst dann wurden die im vorigen Kapitel beschriebenen Versuche mit ruhenden Gasen ausgeführt. Hierbei wurde zufällig die Beobachtung gemacht, dass das bei einem Druck von nahezu 2 Atmosphären belichtete Kohlendioxyd einen geringen Ozongehalt aufwies, der zunächst nur an dem Geruch des beim Abbrechen einer Kapillare aus dem Quarzrohr strömenden Gases erkannt wurde, bei einem zweiten Versuch indes auch mittels der Jodkaliumstärkereaktion unzweifelhaft nachgewiesen werden konnte. Auch mit reinem Sauerstoff gefüllte Quarzröhren erwiesen sich nach mehrstündiger Bestrahlung bei 240° als ozonhaltig. Obwohl sich die Mengen von Ozon als sehr gering herausstellten, ist somit doch die Tatsache erwiesen, dass Ozon im ultravioletten Licht selbst noch bei 240° beständig ist. — Das negative Resultat des zuerst erwähnten Versuches mit strömendem CO_2 ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Gas auch bei geringer Strömungsgeschwindigkeit den Strahlen doch zu kurze Zeit ausgesetzt ist, um stark zersetzt zu werden und so eine nachweisbare Menge Ozon liefern zu können.

Es wurde nun versucht, die kleinen, in den zugeschmolzenen Quarzröhren enthaltenen Ozonmengen quantitativ zu bestimmen. Hierzu erwies sich die folgende Methode als brauchbar: Das etwa 3 cm breite, oben offene Glasrohr *g* (Fig. 8) lief unten in die etwa 0·5 cm enge, dickwandige Röhre *e* aus und trug seitwärts, wenige Zentimeter unter dem oberen Rande, ein Ansatzrohr *a*. Das Gefäss wurde zunächst mit neutraler $^1/_5$-norm. Kaliumjodidlösung etwa bis zur Hälfte angefüllt. Dann wurde über den oberen Rand von *g* ein Gummischlauch *s* gestreift, der so eng war, dass sein freies, nicht auf dem Rohr sitzendes Ende das 2 cm weite Quarzrohr *q* noch fest und luftdicht umschloss.

[1]) Fr. Fischer und Brähmer, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2633 (1905).

[2]) Arnold und Mentzel, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1324 u. 2900 (1902).

Dieses Quarzrohr, das mit dem ozonhaltigen Gasgemisch gefüllt und an beiden kapillaren Enden zugeschmolzen war, wurde jetzt durch vorsichtige drehende Bewegung in das Glasrohr *g* eingeführt; und zwar so tief, dass die untere Kapillare der Quarzröhre fast ganz in das enge dickwandige Rohr *e* eintauchte. Die Kapillare war vorher an einer Stelle leicht eingeritzt worden. Der Gummischlauch *s*, sowie der Spielraum zwischen Quarzröhre und Glasgefäss gestatteten, dass man den oberen Teil des Quarzrohres otwas seitwärts biegen konnte; dadurch brach die Kapillare in dem engen Rohr *e* ab. Je nach dem Druck des Gases trat dieses entweder aus dem Quarzrohr aus, oder es drang Flüssigkeit ein. Nun saugte man vorsichtig von *a* aus mit der Pumpe, so dass das Gas langsam, in einzelnen Blasen, durch die Absorptionsflüssigkeit perlte. Sobald die Hauptmenge des Gases herausgesaugt war, wurde die Pumpe abgestellt und durch das Rohr *a* Luft in das Gefäss gelassen, wodurch die Flüssigkeit in das evakuierte Quarzrohr gedrückt wurde und hier noch mehr Gas absorbierte. Um auch die letzten Gasreste noch durch die Flüssigkeit zu treiben, wurde jetzt von neuem gesaugt und gleichzeitig die obere, bisher geschlossene Kapillare des Quarzrohres durch Abbrechen geöffnet. Die dadurch eindringende Luft drängte dann sämtliches Gas durch die Flüssigkeit aus dem Rohr heraus. Sodann wurde die Pumpe abgestellt, der Gummischlauch von dem Glasgefäss abgestreift, und das Quarzrohr herausgenommen. Dieses wurde in einem Becherglas sorgfältig aussen und innen mit destilliertem Wasser ausgespült, und zu der Spülflüssigkeit im Becherglas auch der Inhalt des Glasgefässes *g* gegossen. Zu dieser Lösung fügte man dann die äquivalente Menge einfach normaler Schwefelsäure und einige Tropfen Stärkelösung von konstanter Konzentration, und titrierte das ausgeschiedene Jod mittels $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung. Die Analyse erfolgte stets unmittelbar nach der Belichtung, so dass zwischen jener und dem Ende der Bestrahlung höchstens 3 Minuten verstrichen. Bei den Versuchen, bei denen im Reaktionsraum höhere Temperatur herrschte, wurden die Quarzröhren nach dem raschen Herausnehmen aus der Lampe sofort in ein bereit gehaltenes Gefäss mit kaltem Wasser getaucht und gekühlt.

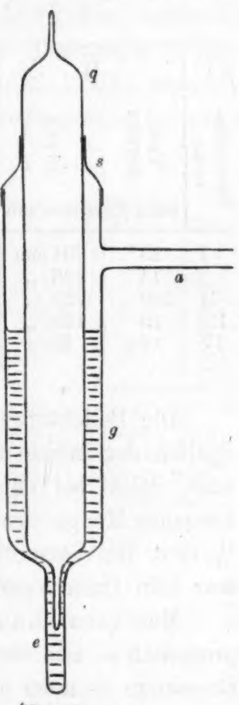


Fig. 8.

Tabelle 12 gibt einen Überblick über die bei den verschiedenen Drucken vorhandenen Ozonmengen. Die unter V angeführten Volumina nach der Belichtung sind unter Zuhilfenahme der Tabelle 10 (S. 367) berechnet. In Tabelle 10 ist ja unter IV angegeben, wie gross der Zersetzungsgrad im Mittel für jede der vier Versuchsreihen ist. Hieraus, sowie aus dem bekannten Volumen vor der Belichtung (Tabelle 12, IV) lässt sich das entsprechende Volumen nach der Belichtung berechnen.

Tabelle 12.

I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII
Versuchsreihe	Temperatur beim Zuschmelzen	Druck beim Zuschmelzen	Volumen der Quarzröhre	Volumen vor Belichtung reduziert	Volumen nach Belichtung reduziert	ccm $^1/_{50}$-norm. Thiosulfat	ccm Ozon	Volumen % Ozon
I	13°	734 mm	62 ccm	57·17 ccm	58·88 ccm	0·139	0·031	0·052 %
I	14	736 „	60·60 „	55·70 „	57·37 „	0·109	0·024	0·042 „
II	240	752 „	60·04 „	31·61 „	34·29 „	0·090	0·017	0·058 „
III	15	155 „	60·05 „	11·61 „	13·22 „	0·050	0·010	0·075 „
IV	14·4	44 „	60·40 „	3·32 „	3·84 „	0	0	0 „

Die Belichtungstemperatur selbst war stets 240°. Die drei letzten Spalten der Tabelle lassen erkennen, dass die Ozonmengen sehr gering sind. Selbst bei den Versuchen mit dem höchsten Druck ist die verbrauchte Menge der $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung nur wenig grösser als $^1/_{10}$ ccm. Bei Versuchsreihe IV, bei welcher der kleinste Druck herrschte, war kein Ozon nachweisbar.

Man kann nun ausser den in der letzten Spalte enthaltenen Volumprozenten — also dem Verhältnis des Ozons zur insgesamt vorhandenen Gasmenge — auch noch das Verhältnis des Ozons zum Sauerstoff allein berechnen; d. h. man kann ermitteln, in welchem Prozentsatz der bei der Kohlendioxydspaltung freigewordene Sauerstoff ozonisiert worden ist. Dazu muss man die in dem Gasgemisch vorhandene Sauerstoffmenge kennen. Diese ergibt sich aus der Menge des ursprünglich vor der Belichtung vorhandenen Kohlendioxyds und aus der Grösse der Zersetzung. Die Menge des Kohlendioxyds ergibt sich aus dem Volumen der Quarzröhre, sowie aus Druck und Temperatur beim Zuschmelzen; und die Grösse der Zersetzung ist ebenfalls für jeden Druck bekannt (Tabelle 10). In dieser Weise sind Versuch 1 bis 4 der Tabelle 13 berechnet. Es entstand nun die weitere Frage: Wird der bei der Spaltung des Kohlendioxyds entstehende Sauerstoff in demselben Masse ozonisiert wie reiner,

elementarer Sauerstoff? Zur Entscheidung wurden einige Quarzröhren unter den gleichen Temperatur- und Druckbedingungen wie bei den Kohlensäureversuchen mit reinem Sauerstoff gefüllt und belichtet. Der aus Kalilauge elektrolytisch entwickelte und mit erwärmtem 50%igem Palladiumasbest gereinigte Sauerstoff wurde ebenso wie das Kohlendioxyd intensiv getrocknet. Die Versuche mit reinem Sauerstoff sind ebenfalls in Tabelle 13 und zwar unter den Nummern 5—7 verzeichnet. Ein Vergleich der Versuche 1—4 mit den Versuchen 5—7 lehrt, dass der bei der Dissociation des Kohlendioxyds im Licht frei werdende Sauerstoff sich etwas stärker ozonisiert, als reiner elementarer Sauerstoff. Während bei jenem die Ozonisierung im Mittel 1·99% erreicht, bleibt sie bei diesem unter den gleichen Versuchsbedingungen bei etwa 0·51% stehen.

Tabelle 13.

I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII
Nr.	Temperatur beim Zuschmelzen	Druck beim Zuschmelzen	Volumen vor Belichtung reduziert	Gewicht des CO_2	Gewicht des O_2	Verbrauchte $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung	mg Ozon	Aus 100 g O_2 sind entstanden g Ozon
1.	13°	734 mm	17·17 ccm	112·30 mg	2·474 mg	0·139 ccm	0·067	2·71%
2.	14	736 „	55·70 „	109·40 „	2·410 „	0·109 „	0·052	2·16 „
3.	240	752 „	31.61 „	62·08 „	3·850 „	0·090 „	0·043	1·12 „
4.	15	155 „	11·61 „	22·80 „	2·27 „	0·050 „	0·022	0·97 „
5.	12	738 „	57·62 „	—	82·338 „	0·540 „	0·259	0·31 „
6.	14	736 „	57·20 „	—	81·730 „	0·17 „	0·561	0·69 „
7.	14	737 „	57·20 „	—	81·730 „	0·89 „	0·427	0·52 „

Diese Tatsache kann auf folgende Weise erklärt werden: Die erste Phase der Ozonbildung aus Sauerstoff ist die, dass das O_2-Molekül in die beiden Atome zerlegt wird. Nun ist — z. B. von der Messung der Gasdichte bei sehr hohen Temperaturen her — bekannt, einen wie grossen Widerstand das Sauerstoffmolekül dieser Spaltung entgegensetzt. Das CO_2-Molekül hingegen ist durch Licht sowohl wie durch hohe Temperatur viel leichter spaltbar. Wenn nun die Dissociation nach der Gleichung $CO_2 = CO + O$ vor sich ginge, so müssten sich — unter gleichen Versuchsbedingungen — im Kohlendioxyd weit mehr O-Atome bilden als im Sauerstoff. Folglich könnte auch die Zahl der aus den O-Atomen sich bildenden Ozonmoleküle im Kohlendioxyd grösser sein als im Sauerstoff.

Es war noch eine andere Erklärung möglich. Chapman und seine Mitarbeiter[1]) geben an, dass sie bei Bestrahlung von Kohlenoxyd-Sauer-

[1]) Loc. cit.

stoffgemischen äusserst ozonreiche Gemenge erhalten hätten. Sie fanden z. B. für eine Mischung, die ursprünglich aus 51·31% CO und 48·69% O_2 bestand, nach 14 Minuten langem Exponieren die Zusammensetzung:

O_3 22·9%
O_2 16·4%
CO 46·8%
CO_2 13·9%

d. h. von dem ursprünglich vorhandenen Sauerstoff hatten sich nicht weniger als etwa 60% in Ozon umgewandelt; reiner, nicht mit CO vermischter Sauerstoff dagegen ozonisierte sich nur zu 3·5%. Demnach würde also die Ozonisierung des Sauerstoffs durch die blosse Anwesenheit von CO oder von CO_2, das ja sofort bei der Reaktion entsteht, ungeheuer stark erhöht. Als Ursache dieses überaus merkwürdigen Ergebnisses vermutete Chapman u. a., dass die beiden Oxyde des Kohlenstoffs einen günstigen Einfluss auf die Stabilität des Ozons ausübten, etwa dadurch, dass sie dieses vor der Zerstörung durch Wärme oder Licht schützten. Die erste Möglichkeit widerlegte Chapman[1]) in einer späteren Arbeit selbst. Er fand, dass Kohlenoxyd und Kohlendioxyd im Dunkeln den Ozonzerfall bei 100° weder hemmen noch beschleunigen. — Die zweite Möglichkeit war, dass die beiden Oxyde des Kohlenstoffs die in der Strahlung der Quecksilberlampe stets vorhandenen desozonisierenden Strahlen stark absorbierten, und dadurch den Ozonzerfall stark herabminderten.

Diese Annahme hat Chapman experimentell nicht geprüft. Wenn sie richtig war, so musste z. B. Kohlendioxyd, dem Sauerstoff beigemengt, dessen Ozonisierung stark erhöhen[2]). Deshalb wurden hier einige Versuche mit Kohlendioxydsauerstoffmischungen angestellt, und zwar befanden sich die Gase wiederum in zugeschmolzenen Quarzröhren, deren Inhalt nach der Belichtung auf Ozon geprüft wurde. Die Gase wurden in der früher beschriebenen Weise hergestellt, gereinigt, scharf getrocknet und strömten gemeinsam durch das zu füllende Quarzrohr,

[1]) D. L. Chapman, H. E. Jones, Journ. Chem. Soc. **97**, 2463 (1910).

[2]) Dass gewisse Gase einen Einfluss auf die Ozonzerstörung durch Licht ausüben, zeigte Warburg (Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. S. 657 [1913] Berlin). Warburg fand, dass die spezifische photochemische Desozonisierung, das ist der Quotient

$$\frac{\text{Zahl der zerstörten Grammol. Ozon}}{\text{Zahl der absorbierten Kalorien}}$$

bei Ozonmischungen mit indifferenten Gasen wie Stickstoff und Helium grösser ist als bei Ozonmischungen mit Sauerstoff. Er erklärt dies durch die sekundäre Rückbildung von Ozon aus O und O_2.

bis die Luft verdrängt war. Um die ungefähre Zusammensetzung des Gemisches zu kennen, wurden die Gase hinter der Quarzröhre in einem Eudiometer über Quecksilber aufgefangen und analysiert. Vor die Quarzröhre war noch ein nahezu gleichgrosses Glasrohr geschaltet, welches gleichzeitig mit der Quarzröhre zugeschmolzen, und dessen Inhalt ebenfalls analysiert wurde. Das Mittel aus den Analysen des Glasrohr- und Eudiometerinhalts konnte dann als Zusammensetzung des im Quarzrohr belichteten Gasgemisches angesehen werden; da die Strömungsgeschwindigkeit der beiden Gase während der ganzen Zeit des Füllens konstant gehalten wurde. — Die Ergebnisse enthält Tabelle 14. In Spalte VII stehen die Volumprozente, also die Anzahl ccm Ozon, die in 100 ccm des Gasgemisches gefunden wurden. Versuch 5 und 6 wurden zum Vergleich mit reinem Sauerstoff ausgeführt.

Tabelle 14.

I	II		III	IV	V		VI	VII	VIII
Nr.	Temperatur (beim Zuschmelzen)	Druck (beim Zuschmelzen)	Volumen der Quarzröhre	Gasvolumen reduziert	Zusammensetzung des Gasgemisches vor Belichtung		Verbrauchte $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung	ccm Ozon reduziert	Volumen % Ozon
					CO_2	O_2			
1.	14°	758 mm	60·05 ccm	57·04 ccm	6 %	94 %	0·88 ccm	0·197	0·35 %
2.	17	753 „	61·32 „	57·03 „	7 „	93 „	0.61 „	0·140	0·25 „
3.	17	759 „	60·43 „	56·80 „	7 „	93 „	0·70 „	0·160	0·28 „
4.	13	760 „	61·81 „	58·72 „	15 „	85 „	0·60 „	0·130	0·22 „
5.	16	748 „	60·47 „	56·23 „	reiner O_2		0·66 „	0·15	0·26 „
6.	16	740 „	60·10 „	55·29 „	„		0·66 „	0·15	0·27 „

Man erkennt aus Spalte VIII, dass zwischen den Versuchen 1—4 einerseits und 5—6 andererseits kein merklicher Unterschied besteht. Die Abweichungen der Versuche 1—4 untereinander sind grösser als die Abweichung zwischen dem Mittel von 1—4 und dem von 5—6. Daraus folgt, dass Beimengungen von Kohlendioxyd zum Sauerstoff auf dessen Ozonisierung durch ultraviolettes Licht keinen Einfluss ausüben.

Es bleibt also jetzt zur Erklärung des Chapmanschen Ergebnisses nur die Annahme übrig, dass das Kohlenmonoxyd die ausserordentliche Erhöhung der Ozonausbeute verursacht habe. Das kann aber nicht durch Absorption der desozonisierenden Strahlen geschehen sein; denn dann hätte das sicher ebenso stark absorbierende Kohlendioxyd ebenfalls wirken müssen. Es gelingt demnach nicht, eine einfache Deutung für die Angabe von Chapman zu finden, dass die Anwesenheit von CO die Bildung von O_3 vermehrt. Dass nun ferner ein starkes Reduk-

tionsmittel wie CO die Entstehung des so labilen Ozons begünstigen und vor allem, dass beide Stoffe in hohen Konzentrationen nebeneinander beständig sein sollen, ist so merkwürdig, dass es auch aus diesem Grunde gerechtfertigt erscheint, die Versuche von Chapman durch Wiederholung einer Nachprüfung zu unterziehen.

Die Gasgemische, die Chapman verwendete, bestanden stets aus etwa 50% CO und 50% O_2 und befanden sich in einem mit Quecksilber verschlossenen Quarzgefäss; hierbei war jedoch die Quecksilberoberfläche von dem eigentlichen Reaktionsrohr durch längere Strecken Glasrohr getrennt. Das Reaktionsgefäss stand mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung. Nach Beendigung der Belichtung wurde die Kontraktion am Manometer abgelesen, ein bestimmtes Volumen des Reaktionsgemisches abgesaugt und in diesem dann das Verhältnis $\frac{\text{Kohlenoxyd}}{\text{Kohlendioxyd}}$ durch Analyse bestimmt. Dieses Verhältnis, in Verbindung mit der eingetretenen Kontraktion und der ebenfalls bekannten Zusammensetzung des ursprünglichen Gasgemisches, gestattet die Berechnung der Zusammensetzung des bestrahlten Gemisches. Chapman hat also den durch die Bestrahlung entstandenen Ozongehalt nicht auf direktem chemischen Wege gemessen, sondern nur auf indirektem Wege berechnet. Da es uns im Gegensatz dazu bei der Wiederholung der Versuche einzig auf die genaue Kenntnis des Ozongehalts ankam, so wurde auch nur dieser bestimmt, und zwar auf direktem, chemischem Wege (s. S. 370 ff.). Die mit dem zu belichtenden Gemisch gefüllten Quarzröhren wurden aber wegen der Explosionsgefahr nicht zugeschmolzen, wie bei den früheren Versuchen, sondern durch einen Hahn verschlossen. Um dies zu ermöglichen, war an das eigentliche Quarzrohr q (Fig. 9) bei der Stelle a ein etwa 4 cm langes Rohrstück angeschmolzen, das aus einer neuen, von der Firma Schott hergestellten Glasart bestand. An dieses Rohrstück schloss sich, ebenfalls durch Verblasen mit ihm verbunden, die Hahnkapillare g aus Jenenser Geräteglas an. Der Hahn war wegen des Ozons mit Metaphosphorsäure[1]) gedichtet. Diese wurde immer erst ganz kurze Zeit vor einem Versuch an den Hahn gebracht und nur in höchstkonzentriertem, zähflüssigem Zustand benutzt, damit sie an das im Rohr befindliche trockene Gasgemisch keine nennenswerte Wasserdampfmenge abgeben konnte. Denn nach Chapman tritt der Effekt im feuchten Gase nicht auf, soll aber bei Schwefelsäuretrocknung schon ebenso stark sein wie bei Phosphorpentoxydtrocknung. Bei unseren Versuchen wurden die Gase mit H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet. Der Sauerstoff wurde

[1]) Travers, Exper. Unters. von Gasen. S. 24. Braunschweig 1905.

nach der früher beschriebenen Methode hergestellt, das Kohlenoxyd nach der Kaliumferrocyanidmethode[1]) entwickelt und in einem Glasgasometer über Magnesiumchloridlösung aufbewahrt. Zur Füllung des Quarzrohres mit den Gasen wurde das Ende der Kapillare *g* mit dem in Fig. 9 abgebildeten System von Glasröhren verbunden. *m* ist ein Quecksilbermanometer. Zunächst wurden bei geschlossenen Hähnen 1 und 2 Quarzrohr und anschliessende Glasröhren evakuiert. Nach Absperren der Pumpe liess man durch Öffnen des Hahnes 1 trockenen

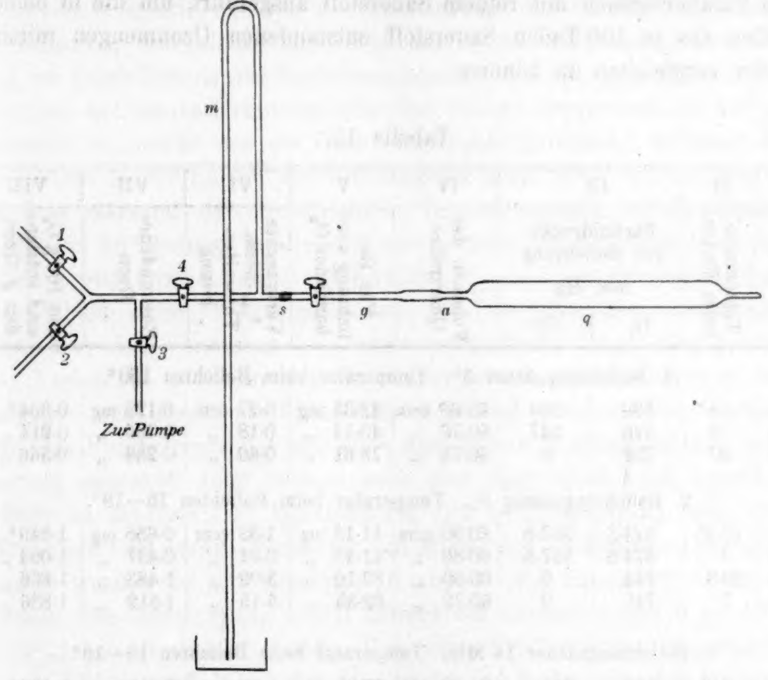


Fig. 9.

Sauerstoff in das Quarzgefäss strömen, bis zur Herstellung des Luftdrucks. Darauf evakuierte man wieder, liess nochmals O_2 einströmen und wiederholte das einige Male, bis die Luft im ganzen Apparat durch O_2 ersetzt war. Nunmehr wurde der Sauerstoff zur Hälfte wieder abgesaugt, Hahn 4 geschlossen und der Stand des Quecksilbers im Manometer notiert. Nachdem der Raum zwischen den Hähnen 1—4 evakuiert und dann durch Öffnen von 2 mit Kohlenoxyd gefüllt worden war, öffnete man Hahn 4 wieder und liess Kohlenoxyd in das Quarzgefäss bis zur Herstellung des Luftdrucks einströmen. Darauf wurden sämt-

[1]) Vgl. Travers, S. 49.

liche Hähne geschlossen und Luftdruck und Zimmertemperatur notiert. Das Rohr wurde jetzt bei *s* von dem Apparat abgelöst, in die Lampe gehängt und belichtet. Die Ozonbestimmung geschah in der früher beschriebenen Weise. Als Lichtquelle diente die von Coehn und Grote[1]) bei der Untersuchung der Wasserdampfzersetzung benutzte Quecksilberlampe, deren Innenrohr als Dewargefäss ausgebildet war und daher Kühlung und Erwärmung unabhängig von der Lampentemperatur gestattete. Zu jedem Versuch mit der Kohlenoxydknallgasmischung wurde ein Parallelversuch mit reinem Sauerstoff ausgeführt, um die in beiden Fällen aus je 100 Teilen Sauerstoff entstandenen Ozonmengen miteinander vergleichen zu können.

Tabelle 15.

I	II	III		IV	V	VI	VII	VIII
Nr.	Temperatur beim Füllen	Partialdrucke vor Belichtung mm *Hg*		Volumen der Quarzröhre	Vor Belichtung vorhandener O_2	Verbrauchte $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung	Entstandenes Ozon	Aus 100 g O_2 sind entstandenen g Ozon
		O_2	CO					
		1. Belichtungsdauer 3h. Temperatur beim Belichten 150°.						
1.	18°	396	324	60·60 ccm	42·33 mg	0·27 ccm	0·129 mg	0·304 %
2.	19	376	347	60·70 „	40·14 „	0·18 „	0·086 „	0·214 „
3.	20	739	0	60·71 „	78·61 „	0·60 „	0·288 „	0·366 „
		2. Belichtungsdauer 3h. Temperatur beim Belichten 15—18°.						
4.	10·4°	373·3	367·5	60·90 ccm	41·18 mg	1·33 ccm	0·638 mg	1·549 %
5.	9	374·8	367·5	60·80 „	41·48 „	0·91 „	0·437 „	1·054 „
6.	10·3	744	0	60·90 „	82·10 „	3·09 „	1·483 „	1·866 „
7.	7	740	0	60·72 „	82·35 „	3·15 „	1·512 „	1·836 „
		3. Belichtungsdauer 14 Min. Temperatur beim Belichten 15—18°.						
8.	9·2°	376	366	60·90 ccm	41·65 mg	1·29 ccm	0·619 mg	1·486 %
9.	7·0	380	379·5	60·71 „	42·28 „	1·14 „	0·547 „	1.294 „
10.	8·5	734	0	60·81 „	81·40 „	2·55 „	1·224 „	1·504 „
11.	9·1	740	0	60·80 „	81·87 „	2·60 „	1·248 „	1·524 „

Tabelle 15 enthält die Ergebnisse. In Spalte III stehen die Partialdrucke des Sauerstoffs und des Kohlenoxyds vor der Belichtung. Aus dem Partialdruck des Sauerstoffs (IIIa), der Temperatur (II) und dem Volumen des Quarzrohres (IV) ist die Menge des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs berechnet (V). Hieraus, sowie aus dem durch Titration gefundenen Ozongehalt, ist die aus 100 Teilen Sauerstoff ent-

[1]) Loc. cit.

standene Ozonmenge berechnet (VIII). Die Partialdrucke des Kohlenoxyds (III b) sind bei allen Knallgasversuchen ungefähr gleich den Partialdrucken des Sauerstoffs, so dass die Gasgemische aus rund 50% CO und 50% O_2 bestanden. Die Gesamtdrucke waren stets gleich dem Luftdruck, auch bei den Versuchen mit reinem Sauerstoff. Zunächst wurden die Versuche 1—3 ausgeführt, und zwar 1 und 2 mit Knallgas, 3 mit reinem Sauerstoff. Die Temperatur des Reaktionsraumes betrug 150°, die Bestrahlungszeit 3 Stunden. Spalte VIII zeigt, dass der von Chapman angegebene Effekt, nämlich die Verstärkung der Ozonisierung durch Kohlenoxyd, hier nicht eingetreten ist. In der Vermutung, dass dies von zu hoher Temperatur herrühren könnte — Chapman gibt an, dass die Gase bei seinen Versuchen nie eine höhere Temperatur als 40° erreichten —, wurde das die Gase enthaltende Quarzrohr während des Belichtens in der Lampe durch fliessendes destilliertes Wasser gekühlt, so dass während der dreistündigen Bestrahlungszeit die Temperatur höchstens 18° betrug. In dieser Weise wurden die Versuche 4—7 ausgeführt, und zwar 4 und 5 mit Knallgas, 6 und 7 mit Sauerstoff allein. Die Zahlen unter VIII zeigen, dass sich die absoluten Ozonmengen gegenüber den Versuchen 1—3 rund verfünffacht haben. Dagegen hat das Verhältnis zwischen der Ozonisierung des mit Kohlenoxyd vermischten und des reinen Sauerstoffs sich nicht geändert. Die Anwesenheit des Kohlenoxyds hat also auch hier keinen Einfluss auf die Ozonisierung ausgeübt. Jetzt bestand noch eine Möglichkeit, den gesuchten Effekt zu erhalten: die Herabsetzung der Belichtungszeit; denn diese betrug bei Chapmans Versuchen im Mittel nur 14 Minuten. Versuch 8 und 9 wurden so mit Knallgas, 10 und 11 mit Sauerstoff allein angestellt. Die Ozonisierung (VIII) beträgt bei Versuch 8 und 9 im Mittel 1·39%; bei 10 und 11 1·51%. Von einer Erhöhung der Ozonisierung durch Kohlenoxyd kann also hier nicht die Rede sein. Im Gegenteil zeigen diese, wie auch alle übrigen Versuche, dass die prozentische Ozonisierung, d. h. die Ozonmenge, die aus 100 Teilen ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs entstanden ist, bei Gegenwart von Kohlenoxyd etwas geringer ist als in reinem Sauerstoff. Dies erklärt sich dadurch, dass das Kohlenoxyd zum Teil mit dem Sauerstoff Kohlendioxyd bildet. Dadurch wird die Sauerstoffmenge verringert und folglich auch die Ozonmenge, falls die prozentische Ozonisierung im Knallgas und in reinem Sauerstoff gleich gross ist.

Von diesem rein sekundären Einfluss abgesehen, übt also das Kohlenoxyd auf die Ozonisierung keinerlei Wirkung aus.

Dies steht im Widerspruch mit den Ergebnissen von Chapman.

Die Ursache hierfür liegt aller Wahrscheinlichkeit nach darin, dass bei den Chapmanschen Versuchen stille Entladungen mitgewirkt haben. Chapman und seine Mitarbeiter verlegten das Reaktionsgefäss in die Mitte der Quecksilberlampe, und zwar so, dass jenes mit dem Lichtbogen in unmittelbarer Berührung stand. Um die dadurch bedingte Erhitzung der Reaktionsmasse zu verringern, wandten sie eine intermittierende Belichtung an; sie zündeten die Lampe für eine Sekunde, löschten sie dann für $^1/_2$ Minute aus und wiederholten dies ununterbrochen im Laufe eines Versuches. Die Zündung geschah durch den Wechselstrom eines Induktoriums, dessen einer Pol mit der Quecksilberelektrode und dessen anderer Pol mit einem Draht verbunden war, der um die äussere Wand der Lampe geschlungen war. Die Lage des Reaktionskolbens nach der Zeichnung im Original lässt es als möglich erscheinen, dass die Entladungen nicht allein den Lampenraum, sondern auch das Reaktionsgefäss durchsetzten. Da nun der Induktionsstrom während der ganzen Belichtungsdauer bestehen blieb und erst gleichzeitig mit dem Hauptstrom der Lampe geöffnet wurde, so scheint es nicht ausgeschlossen, dass die Reaktionsprodukte zum Teil der Wirkung stiller Entladungen zuzuschreiben sind.

Hierfür spricht auch die ungewöhnlich grosse Ozonausbeute; enthielten doch die Reaktionsgemische über 20 Volumprozente Ozon, wobei von dem ursprünglich vorhandenen Sauerstoff sich etwa 60 % in Ozon umgewandelt hatten. Ferner zeigen die Chapmanschen Resultate grosse Ähnlichkeit mit den Ergebnissen von Versuchen anderer Autoren über die Ozonisierung durch stille Entladungen. So fanden Shenstone und Evans[1]), dass mit Stickstoff vermengter Sauerstoff, also z B. der Sauerstoff der Luft, unter dem Einfluss stiller Entladungen sich stärker in Ozon umwandelte als reiner Sauerstoff. Während von diesem im Höchstfall 11·1 %[2]) umgewandelt wurden, konnten von jenem — wenn man die Entladungen nicht zu lange durchgehen liess — bis zu 67 %[3]) umgewandelt werden. Nach Brodie[4]) wird CO_2 durch stille Entladungen unter Ozonbildung zersetzt; dabei gelingt es bei mässiger Kühlung und nicht zu langer Wirkung der Entladung, nicht weniger als 85 % des frei gewordenen Sauerstoffs in Form von Ozon zu erhalten. Das Ergebnis von Chapman ist also jedenfalls nicht der Wirkung des ultra-

---

[1]) Trans. Chem. Soc. 73, 246 (1898).
[2]) Shenstone, Journ. Chem. Soc. 71, I, 476 (1897).
[3]) Shenstone u. Evans, loc. cit.
[4]) Phil. Trans. 164, 101 (1874).

violetten Lichtes der Quecksilberlampe, sondern der bei seiner Anordnung gleichzeitig vorhandenen stillen Entladung zuzuschreiben.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass bei Bestrahlung von Kohlendioxyd mit ultraviolettem Licht sich ein mit der Zeit unveränderlicher stationärer Zustand einstellt.

2. Die Wellenlänge des bei der Zersetzung des Kohlendioxyds wirksamen Lichtes ist kleiner als 254 $\mu\mu$.

3. Die Zersetzung des Kohlendioxyds wächst mit abnehmendem Druck stärker an als dem Massenwirkungsgesetz entspricht, und zwar erfolgt sie (ähnlich wie der photochemische Wasserdampfzerfall, aber entgegen dem Ergebnis bei der SO_3-Bildung) umgekehrt proportional dem Druck.

4. Die photochemische Kohlendioxydzersetzung im ultravioletten Licht zeigt eine besonders bemerkenswerte Empfindlichkeit gegenüber Wasserdampfspuren, und zwar im entgegengesetzten Sinne wie fast alle anderen bekannten Reaktionen: die bei Atmosphärendruck etwa 18% betragende Zersetzung des scharf getrockneten Gases wird durch einen sehr geringen Feuchtigkeitsgehalt bis zu 0·1% herabgedrückt. Es wird gezeigt, dass dabei weder Formaldehyd noch Ameisensäure entsteht. Auch sonst erfährt der Wasserdampf dabei keine merkliche chemische Veränderung. — Dagegen wurde nachgewiesen, dass bei Belichtung eines Gemisches aus gleichen Teilen Kohlendioxyd und Wasserstoff Formaldehyd gebildet wird.

5. Es wurde gefunden, dass Ozon im ultravioletten Licht noch bei 240° beständig ist.

6. Die Angabe von Chapman, dass die Ozonisierung des Sauerstoffs durch die gleichzeitige Anwesenheit von Kohlenoxyd in ausserordentlichem Masse gesteigert werde, wird als unzutreffend erwiesen. Auch Kohlendioxyd erhöht die Ozonisierung durch ultraviolette Strahlen nicht.

Es sei mit Dank erwähnt, dass für die Arbeit Mittel verwendet werden konnten, die aus der Leo Gans-Stiftung von der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Verfügung gestellt wurden.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Instituts für physik. Chemie.
März 1915.

Bücherschau.

Die Chemische Konstitution der Eiweisskörper von R. H. A. Plimmer. Nach der II. Auflage des englischen Originals deutsch herausgegeben von J. Matula. Zwei Teile in einem Band, mit 5 Abbildungen. X + 276 Seiten. Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff, 1914. Preis geh. M. 8.—, geb. M. 9.—.

Der Verfasser hat offenbar für Laboratoriums- und Unterrichtszwecke sich eine laufende Zusammenstellung von Auszügen aus den Forschungen über die Polypeptide gemacht und hat dann, sei es aus eigenem Antrieb, sei es auf Veranlassung eines Verlegers sein Material in methodische Ordnung gebracht. Weiter ist aber die geistige Bearbeitung dieses Materials nicht gegangen und so liegt in dem Werke ein Nachschlagebuch für die Literatur des in Frage stehenden Gegenstandes vor. Wer aber sich aus diesem Werke etwa ein wirklich organisches Bild des ganzen Problems schaffen will, ist auf seine eigene Betätigung angewiesen, da ihn der Autor nach solcher Richtung keine nennenswerte Hilfe leistet. *W. O.*

Sammlung Vieweg, Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und Technik, Heft 20, **Rost und Rostschutz** von E. Liebreich. 112 Seiten. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, Preis geh. M. 3.20.

Die Schrift behandelt vom modernen physiko-chemischen Standpunkt aus ein interessantes und wichtiges technisches Problem, dem man bisher fast nur auf empirischem Wege zu Leibe hat rücken können. Erst die Denkmittel der physikalischen Chemie haben Klarheit über eine ganze Anzahl von bisher unerklärten Erscheinungen gebracht und, wie das in der Natur einer solchen Arbeit liegt, alsbald eine Anzahl weiterer Probleme in bestimmter Fassung auszusprechen gestattet, deren Lösung von der fortschreitenden Wissenschaft erwartet wird. Die Schrift ist als ein weiteres erfreuliches Zeugnis für das enge Zusammenarbeiten von Wissenschaft und Technik anzusehen, die das Kennzeichen der heraufsteigenden neuen Kulturepoche darstellt. *W. O.*

Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques de Chimie, de Physique et de Technologie. Mit zahlreichen Mitarbeitern herausgegeben von Bodenstein, Carrara, Cohen, Lewis und Marie. General-Sekretär Ch. Marie. III. Band, Jahr 1912. Gauthier-Villars et Cie., Paris, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig, J. & A. Churchill, London, University of Chicago Press Chicago. 1914. LII + 595 Seiten.

Bewegten Gemütes wird man den schweren Band zur Hand nehmen, welcher eine grosse Menge uneigennütziger und aufopfernder Arbeit im Interesse der internationalen Wissenschaft enthält. Es handelt sich, wie schon bei früherer Gelegenheit gesagt worden ist, darum, den dauernden Anteil der wissenschaftlichen Gesamtarbeit aller Völker, wie er sich in Gestalt von exakt bestimmten Zahlen der mannigfaltigen messbaren Grössen darstellt, aus der ganzen Literatur herauszu-

suchen und in wohlgeordneter Form zum allgemeinen Gebrauche der Forschung bereitzustellen. Demgemäss ist der erforderliche Text im allgemeinen viersprachig, wenn auch zunächst durch die Person des in Paris lebenden Hauptredakteurs ein nicht geringes Vorwiegen der französischen Sprache, beispielsweise bei den Überschriften der einzelnen Gruppe usw., bedingt wird.

Über den Wert einer solchen Unternehmung braucht kein Wort mehr gesagt zu werden. Eine derartige Sammlung wird um so notwendiger, je breiter und mannigfaltiger die wissenschaftliche Gesamtarbeit aller Nationen wird. Wohl aber stehen wir gegenwärtig vor einer Reihe kommender Jahre, in denen eine derartige internationale Gemeinschaft, wie sie bei dieser Arbeit zutage getreten war, nicht erhofft werden darf. Ist dieses nach der einen Seite als Folgeerscheinung der heftigen Erschütterungen, welche gegenwärtig unsere ganze Kultur durch den europäischen Krieg erfährt, auf das tiefste zu beklagen, so liegt es doch andererseits in der Natur der wissenschaftlichen Arbeit, dass man aus der eingetretenen Not so viel nicht nur zu retten, sondern auch zu gewinnen versucht, als es die Umstände gestatten. In solchem Sinne seien die Bemerkungen aufgefasst, welche sich auf Verhältnisse beziehen, die nach Ansicht des Berichterstatters unvollkommen sind und Verbesserung bedingen.

Vor allen Dingen tritt einer solchen Aufgabe gegenüber mit der dringendsten Notwendigkeit das Problem einer rationellen Einteilung und Systematik der zu behandelnden Gegenstände zutage. Wie es scheint, hat sich die Publikationskommission hier die grundsätzliche Frage kaum vorgelegt, denn die Anordnung und Einteilung des Materials lässt einen systematischen Grundgedanken nicht erkennen. Es scheint vielmehr, dass man solche Kapitel, die sich bisher unwillkürlich und automatisch als Zusammenfassung bestimmter Arbeitsgruppen herausgestellt hatten, ohne viel Sorge darum, ob es sich um koordinierte oder subordinierte Begriffe handelt, nebeneinander gestellt hat, wobei gemäss den grossen Kapiteln der Physik etwas wie eine allgemeine Ordnung angestrebt, aber nicht überall erreicht wurde.

Seite 21 zeigt beispielsweise unmittelbar hintereinander Elektrizität, Magnetismus, Atomistik, Elektronik und Ionisation, Radioaktivität, kosmische Physik, Atomgewicht, Molekulargewicht, Umwandlungspunkte, osmotischer Druck, Diffusion, Löslichkeit und Thermodynamik.

Es ist charakteristisch, dass, während die Anordnung der chemischen Stoffe nach Familien, kleineren und grösseren Gruppen von jeher ein viel erörtertes und mit besonderer Leidenschaft behandeltes Problem der Chemie gewesen ist, die Anordnung der chemischen Begriffe, die Definition der massgebenden Grössen und die Systematik der gesamten rationellen Chemie kaum je als solche Gegenstand einer speziellen Untersuchung gewesen ist. Es lässt sich fast an jedem einzelnen Werk nachweisen, dass die Autoren, wenn sie ihren Gesamtstoff einzuteilen unternehmen, nicht einmal von dem fundamentalen Unterschied zwischen koordinierten und subordinierten Begriffen Gebrauch machen.

Demgemäss wird man die Zeit unfreiwilliger Muse bis zur neuen Entstehung ähnlicher Unternehmungen zweckmässig damit ausfüllen, diese systematischen Fragen einmal einer grundsätzlichen Untersuchung zu unterziehen. Hierdurch wird sich dann auch eine rationelle Unterteilung des grossen und schweren Bandes in Einzelhefte ergeben, durch welche das Material den Spezialisten, die meist nur ganz kleine Teile aus dem Ganzen nötig haben, bequemer zugänglich gemacht wird.

Und so sind noch mancherlei Fragen und Aufgaben durch das vorliegende

Werk mehr angeregt als erledigt worden. Doch wollen wir von dieser grossen und selbstlosen Arbeit nicht scheiden, ohne nochmals den Verfassern den Dank der Wissenschaft für das bisher und unter schwierigen Umständen Geleistete auszudrücken. *W. O.*

Mineralsynthetisches Praktikum. Eine praktische Anleitung für das Laboratorium von Dr. E. Dittler und Dr. H. Michel. V + 150 Seiten, 56 Textfiguren. Dresden und Leipzig, Verlag von Th. Steinkopff. Preis etwa M. 5.—.

Man darf es als in hohem Masse kennzeichnend für den wissenschaftlichen Fortschritt der Mineralogie in den letzten Jahren auffassen, dass bereits das Bedürfnis nach einem Übungsbuche für Mineralsynthese nicht nur entstanden, sondern auch befriedigt worden ist. Dadurch ist eine grundsätzliche Wendung der Mineralogie im Sinne ihres vollständigen Anschlusses an die Chemie, und zwar insbesondere an die physikalische Chemie gekennzeichnet. In der Tat darf man den Professor der Mineralogie an unseren Universitäten zwar nicht seiner Tätigkeit, wohl aber seinem Titel und seinem äusseren Arbeitsgebiete nach als ein atavistisches Überbleibsel aus einer früheren Wissenschaftsperiode ansehen. Zu einer Zeit, wo nicht nur die Stoffe des Tier- und Pflanzenreichs, sondern auch die mineralischen als auf künstlichem Wege nicht herstellbar, also ein besonderes Reich bildend angesehen wurden, war es natürlich berechtigt, für diese Sondergebiete auch besondere Wissenschaften mit ihren Vertretern zu schaffen. Inzwischen ist grundsätzlich jeder Zweifel an der Möglichkeit künstlicher Herstellung chemischer Substanzen, gleichviel auf welchem Wege wir sie zuerst kennen gelernt haben, verschwunden und alle Gebiete, die früher im Hinblick auf die Sonderbeschaffenheiten der sogenannten natürlichen Stoffe umgrenzt worden sind, sind in das allgemeine Gebiet der Chemie hineindiffundiert. Dadurch ist dann freilich auch das Gebiet dieser Wissenschaft so gross geworden, dass ein einzelner als Fachmann seinen ganzen Umfang längst nicht mehr erfassen kann und dass daher die frühere Spezialisierung mit etwas geänderten Grenzen nicht nur beibehalten, sondern durch neue Fächer ergänzt werden muss.

In diesem durchaus modernen Sinne ist denn auch das vorliegende Werk, das durch den führenden Forscher C. Doelter veranlasst worden ist, geschrieben. Sowohl die technischen wie die geistigen Mittel der modernen physikalischen Chemie sind restlos in den Dienst der neuen Aufgaben gestellt worden, die sich hier dem Forscher bieten. Ein Überblick des Inhalts lässt dieses alsbald erkennen. Dieser zerfällt in drei Abschnitte, von denen der erste die wässerigen Lösungen behandelt; er enthält die Kapitel: Die hydrothermale Mineralsynthese, Über Entwässerung, Löslichkeit und Extraktion. Der zweite Abschnitt erörtert Apparate und Untersuchungsmethoden für Mineralien im Schmelzflusse, und der dritte endlich ist den optischen Untersuchungsmethoden der erzielten Produkte gewidmet. Stichproben zeigen, dass die Autoren überall sich auf der Höhe ihrer Aufgaben erweisen, so dass das Werk über seinen unmittelbaren Zweck einer Anleitung für Praktikanten auch noch eine allgemeine Bedeutung beanspruchen darf. *W. O.*

Berichtigung.

In dieser Zeitschrift, Bd. XCI, Heft 2, S. 233, Zeile 4 von unten, muss es statt: „Kegeldruckprobe" richtig heissen: „Kugeldruckprobe".
